

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
Кафедра оптики и нанофотоники

С.С. ХАРИНЦЕВ

ПЛАЗМОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Казань – 2015

УДК 535.3
М2.ДВ6

*Принято на заседании кафедры оптики и нанофотоники
Протокол № 20 от 03 марта 2015 года*

Рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор **В.В. Самарцев**
Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН

Харинцев С.С.

Плазмонная микроскопия высокого разрешения / С.С. Харинцев –
Казань: Казан. ун-т, 2015. – 53 с.

Учебно-методическое пособие освещает физические принципы плазмонной микроскопии высокого разрешения для визуализации и диагностики одиночных молекул и/или их групп и рассказывает о современных достижениях в этой области. В пособии дается краткое описание механизма управления оптическими полями на субволновых масштабах с помощью оптических антенн. Рассматриваются сильная фокусировка лазерных мод высокого порядка и управление продольной компонентой электрического поля. Особое внимание уделено методу гигантского комбинационного рассеяния света. Пособие знакомит читателя с основными элементами многофункционального аналитического комплекса «ИНТЕГРА СПЕКТРА» и дает методические указания для проведения оптических и спектроскопических измерений.

© Харинцев С.С., 2015

© Казанский университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Микроскопия представляет собой совокупность методов визуализации и диагностики широкого класса объектов с помощью различных физических инструментов. Если в качестве последних используются электромагнитные волны (фотоны), то мы имеем дело с *оптической микроскопией*. В случае электронов и твердотельных зондов – с *электронной и зондовой микроскопией*, соответственно. В зависимости от диапазона длин волн электромагнитного излучения различают *световую* микроскопию (видимый диапазон – от 350 нм до 800 нм), *инфракрасную* микроскопию (800 нм – 100 мкм) и *терагерцовую* микроскопию (субмиллиметровый диапазон – от 100 мкм до 1000 мкм). Видимый и ближний инфракрасный диапазоны играют исключительно важную роль в оптической микроскопии, поскольку в этих диапазонах происходит резонансное взаимодействие света и вещества. Указанные диапазоны наиболее востребованы на практике и широко используются в самых разных технологиях в электронике, телекоммуникациях, медицине и др.

Физические принципы методов оптической микроскопии основаны на четырех фундаментальных характеристиках электромагнитной волны:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad E_0 = E_0 \mathbf{n} \quad (1)$$

Амплитуда электромагнитной волны E_0 или ее интенсивность $I \sim |E_0|^2$ легли в основу *светлопольной* и *темнопольной* микроскопии.¹⁻³ Изменение фазы волны φ используется в методе *фазового контраста*,² частота ω (цвет) или длина волны излучения $\lambda = 2\pi c/\omega$ (c – скорость света в вакууме) – в фотолюминесцентной микроскопии,^{2,3} направление поляризации \mathbf{n} (единичный вектор) – в поляризационной и интерференционной микроскопии.² Важно отметить, что стабильность или устойчивость этих параметров при управлении (отражение, преломление и т.д.) световыми потоками с помощью оптических элементов убывают в следующей последовательности: частота, амплитуда, фаза и поляризация. Это означает, например, что сложнее всего «сохранить» поляризацию электромагнитного излучения, тогда как его частота в наименьшей степени

подвержена флуктуациям во времени и пространстве. Современные оптические микроскопы, как правило, позволяют проводить измерения и получать информацию об объекте на основе всех выше указанных методов.²

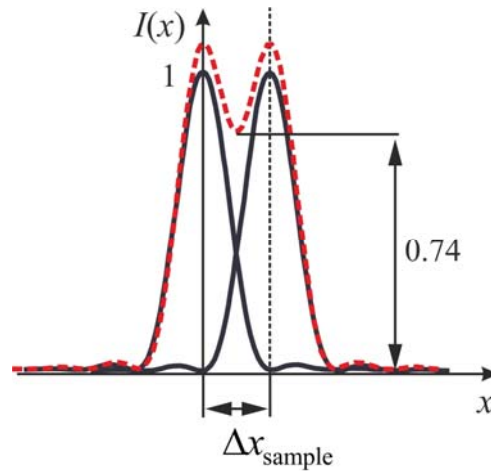


Рис. 1. Изображение двух точек в плоскости образца.

Основными характеристиками оптического микроскопа являются *пространственное разрешение* и *контраст*. Пространственное разрешение определяется как такое минимальное расстояние между двумя точками в плоскости образца Δx_{sample} (см. рис. 1) или в плоскости изображения Δx_{image} , при котором главный дифракционный максимум изображения первой точки $I(x)$ совпадает с первым дифракционным минимумом изображения второй точки (это расстояние часто называют радиусом диска Эйри [Airy]), т.е.:

$$\Delta x_{\text{sample}} = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \quad \text{или} \quad \Delta x_{\text{image}} = 0.61 \frac{M\lambda}{NA}, \quad (2)$$

$NA = n \sin \varphi_{\text{max}}$ – числовая апертура, n – показатель преломления, φ_{max} – угол апертуры, M – увеличение микроскопа. Улучшить пространственное разрешение в оптической микроскопии можно тремя способами: 1) уменьшить длину волны света λ , 2) увеличить показатель преломления среды n и 3) уменьшить фокусное расстояние линзы f или увеличить угол апертуры φ_{max} . В качестве грубой оценки предельного пространственного разрешения или *дифракционно-*

го предела Аббе используют величину $\sim \lambda/2$, хотя в действительности, пространственное разрешение может быть на 20-30% меньше дифракционного предела. В соответствии с критерием Рэля две точки можно разрешить, если интенсивность между ними уменьшается более чем на 25% (см. рис. 1).

Контраст изображения – это различие яркостей исследуемого объекта $I_s(x)$ и фона $I_b(x)$. Математически контраст можно определить следующим образом:

$$\eta = 2 \frac{|I_s - I_b|}{|I_s + I_b|}. \quad (3)$$

Если эта величина составляет менее 5%, то изображение невозможно отличить от фона, даже если разрешающая способность микроскопа позволяет различить детали объекта. На контраст влияют как свойства объекта, которые меняют световой поток по сравнению с фоном, так и способность микроскопа детектировать незначительные изменения в световых потоках. Именно благодаря контрасту можно визуализировать, например, двумерные кристаллические пленки (графен, сульфид молибдена, нитрид бора и др.) толщиной менее 1 нм ($\ll \lambda$) с помощью обычного оптического микроскопа, при условии, что их латеральные размеры много больше длины волны света.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАЗРЕШЕНИЕ И ДИФФРАКЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ АББЕ

Управление световыми потоками в оптических микроскопах осуществляется с помощью линз, зеркал, призм, дифракционных решеток и др. Какими бы совершенными ни были упомянутые оптические элементы, распространение света всегда будет сопровождаться его дифракцией. Это значит, что для света выполняется принцип неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta r \Delta k \sim 1, \quad (4)$$

где Δr и Δk пространственная и частотная локализация соответственно. Чем сильнее пространственная локализация, тем шире спектр пространственных ча-

стот. Однако пространственная локализация ограничена выражением (2), поэтому спектр будет также ограниченным. Это значит, что детали объекта с размерами $< \lambda$ или с частотами $> 2\pi/\lambda$ не могут быть детектированы оптическим прибором, т.е. последний работает как низкочастотный фильтр. Традиционный механизм получения информации об объекте с помощью оптического излучения показан на рис. 2А.

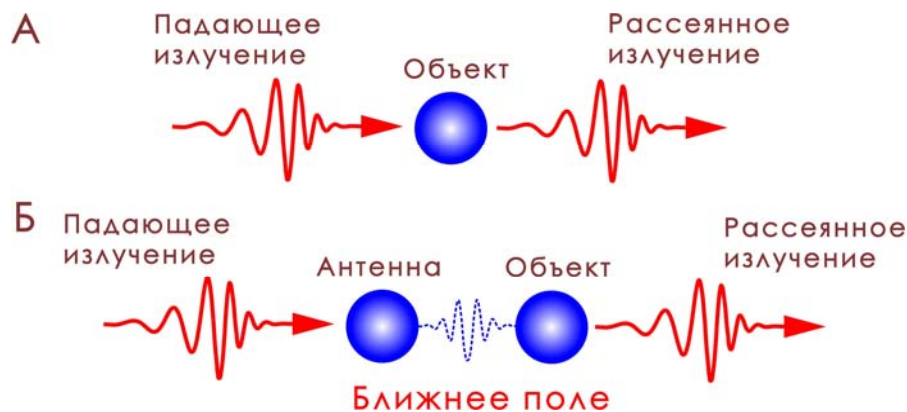


Рис. 2. А – Взаимодействие света и вещества, Б – взаимодействие света и вещества через ближнее оптическое поле.

Взаимодействие света и вещества представляет собой неэффективный процесс из-за сильной разницы между электронной ($\Delta r_e \sim 1$ нм) и фотонной локализацией ($\lambda \sim 500$ нм). Эффективность поглощения или излучения электромагнитной волны пропорциональна квадрату отношения этих величин, т.е. $\sim (\Delta r_e / \lambda)^2$.³⁻⁵ В этом контексте часто говорят о несогласованности импедансов излучателя/поглотителя (~ 10 МОм) и электромагнитного излучения (~ 377 Ом).⁴

Изменить характер взаимодействия между падающим излучением и веществом и, таким образом, согласовать импедансы между излучателем и светом, можно с помощью *оптической антенны* (см. Рис. 2Б).³⁻⁵ Новая парадигма меняет представление о механизме рассеяния света. Оптическая антенна трансформирует распространяющиеся электромагнитные волны в локализованные моды

и, соответственно, осуществляет обратное действие. Под локализованными модами понимается *ближнее поле*, которое возникает вблизи активного элемента антенны (англ. – «hot spot» или «feed gap»). Таким образом, падающее излучение взаимодействует с объектом через ближнее поле (см. рис. 2Б). Ближнее поле – электромагнитная волна, для которой хотя бы одна компонента волнового вектора является мнимой. Именно благодаря ближнему полю происходит согласование импедансов между светом и веществом. Важно отметить, что фотоны ближнего поля отличаются от фотонов распространяющегося излучения. Импульс фотона ближнего поля определяется не длиной волны λ , а его пространственной локализацией, т.е. $p = h/\Delta r$ (h – постоянная Планка).

Математически экспоненциально затухающее осциллирующее поле (ближнее поле) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= E_0 \exp\left[-i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)\right] \equiv \\ &\equiv E_0 \exp\left[-i(k_x x + k_y y - \omega t)\right] \exp[-z/d], \end{aligned} \quad (5)$$

где мы предположили $k_z = -i|k_z| = 1/id$ ($i = \sqrt{-1}$ – мнимая единица), d – длина затухания ближнего поля, которая определяется формулой

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{(n \sin \theta)^2 - 1}}, \quad (6)$$

n – показатель преломления среды, в которой распространяется падающее излучение под углом θ к поверхности раздела двух сред. В оптике значения величины d лежат в диапазоне 50 – 100 нм.

Ближнее поле не распространяется в пространстве. Благодаря тому, что одна из компонент волнового вектора $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ является мнимой, другие компоненты в силу закона сохранения энергии

$$k^2 \equiv (2\pi/\lambda)^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (7)$$

могут быть больше модуля волнового вектора k , т.е.

$$k_x > k \quad \text{и} \quad k_y > k,$$

и, таким образом,

$$\lambda_x < \lambda \quad \text{и} \quad \lambda_y < \lambda.$$

Сильная локализация ближнего поля благодаря увеличению спектра пространственных частот позволяет преодолеть дифракционный предел Аббе и получить субволновое пространственное разрешение на оптических частотах. Впервые эта идея была сформулирована ирландским физиком Эдвардом Синджем (Edward Synge) в 1928 г.^{4,5} В предложенном им микроскопическом методе оптическое поле рассеивается субволновой частицей, которая играет роль локализованного источника света (см. рис. 3Б). Вместо субволновой частицы можно использовать отверстие в непрозрачном экране с диаметром $d < \lambda$ (см. рис. 3В). Для получения изображения таким способом необходимо выполнить сканирование субволновой частицей или отверстием в непосредственной близости от

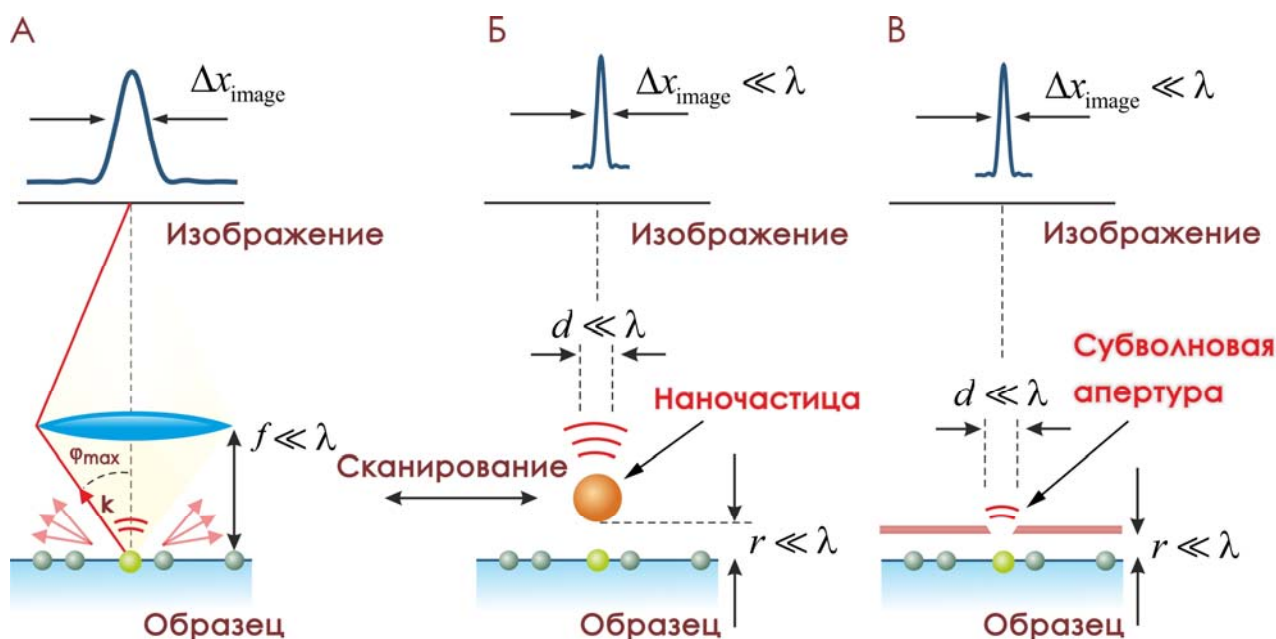


Рис. 3. А – формирование изображения с помощью линзы (А), наночастицы (Б) и апертуры (В).

исследуемого объекта, т.е. $r \ll \lambda$. Э. Синдж был первым, кто предложил метод сканирования для получения изображения задолго до появления телевидения и

сканирующего электронного микроскопа. К сожалению, идеи Синджа намного опередили время и оказались востребованными только после создания атомно-силового микроскопа в 1982 г. С помощью нового микроскопа появилась возможность управления субволновыми структурами на расстоянии несколько нанометров от исследуемого объекта. В 1985 г. Джон Вессель (John Wessel), который не был знаком с работами Э. Синджа, предложил использовать субволновую частицу в качестве антенны и, таким образом, впервые указал на прямую аналогию с классическими радиочастотными антеннами. В 1988 г. Улрих Фишер (Ulrich Fischer) и Дитер Пол (Dieter Pohl) провели первый эксперимент по получению изображения отверстия диаметром 320 нм в металлической пленке с помощью полистирольной частицы, покрытой золотом (нанооболочка), и продемонстрировали субволновое пространственное разрешение ~ 50 нм.⁶ В дальнейшем вместо нанооболочек стали широко использовать металлические конусные антенны⁷ для спектроскопии одиночных молекул и оптические ловушки.⁸

Оптические антенны, в отличие от обычных оптических элементов — линз, зеркал, призм и т.д.; позволяют управлять оптическим полем за пределами дифракции. Пространственное разрешение в оптике ближнего поля не зависит от длины волны света λ и определяется только характеристическим размером активного элемента Δr оптической антенны (см. рис. 4). *Дизайн* оптических антенн представляет сегодня самостоятельную дисциплину, предметом которой являются вопросы создания оптических антенн и изучения их геометрических и физико-химических свойств. Для локализации и усиления электромагнитного поля в оптической микроскопии ключевую роль играют *плазмонные* (металлические) конусные антенны. Высокие омические потери металлических антенн на оптических частотах являются второстепенными по сравнению с эффектами усиления и локализации в задачах детектирования и диагностики одиночных молекул. Потери начинают играть важную роль при создании метаматериалов и метаповерхностей.⁹ Для компенсации потерь используют ди-

электрические, полупроводниковые или гибридные, состоящие из диэлектрика и металла, наноантенны.¹⁰

Оптическая микроскопия, в которой используются плазмонные (металлические) антенны для генерации ближнего поля, называется *плазмонной микроскопией высокого разрешения*. Под высоким разрешением понимается субволновое пространственное разрешение ($\Delta r \ll \lambda$).

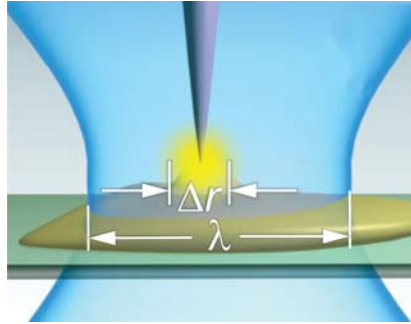


Рис. 4. Локализация и усиление оптического поля вблизи конусной оптической антенны, помещенной в сильно-сфокусированное лазерное поле.

Чтобы понять идею получения информации об объекте за пределами дифракции просуммируем две монохроматические волны с близкими пространственными высокими частотами k_1 и k_2 , т.е. $k_1 \approx k_2$:

$$I(x) = I_0 [\sin k_1 x + \sin k_2 x] = 2I_0 \cos\left(\frac{k_1 - k_2}{2} x\right) \sin\left(\frac{k_1 + k_2}{2} x\right), \quad (8)$$

где I_0 – амплитуда волны. Таким образом, результирующее поле $I(x)$ представляет собой волну с частотой $(k_1 + k_2)/2 \approx k_1$, которая модулируется медленной огибающей с частотой $(k_1 - k_2)/2$. В этом примере частота k_1 соответствует тонкой структуре образца (структурные элементы образца меньше длины волны света λ), частота k_2 – оптической антенне (см. рис. 5). Если волновой вектор отраженного света находится в указанном диапазоне, т.е. $k \in [-k_0, k_0]$ (где k_0 – предельный волновой вектор отраженного света), то такой свет называют

разрешенным светом, в противном случае – запрещенным.^{3,11-14} Обе частоты k_1 и k_2 лежат за пределами диапазона $[-k_0, k_0]$ и поэтому не могут быть визуализированы с помощью традиционных оптических систем. Однако благодаря явлению *волнового смещения* (эффект Муара¹³) оптической антенны и субволновой структуры возникает низкочастотная огибающая мода k_3 , которая может быть зарегистрирована с помощью обычной линзы (см. рис. 5). При интерпретации оптических изображений важно учитывать, что это изображение содержит информацию как об объекте, так и об антенне. Таким образом, волновое смещение с помощью антенны трансформирует запрещенный свет в разрешенный свет (см. рис. 5).

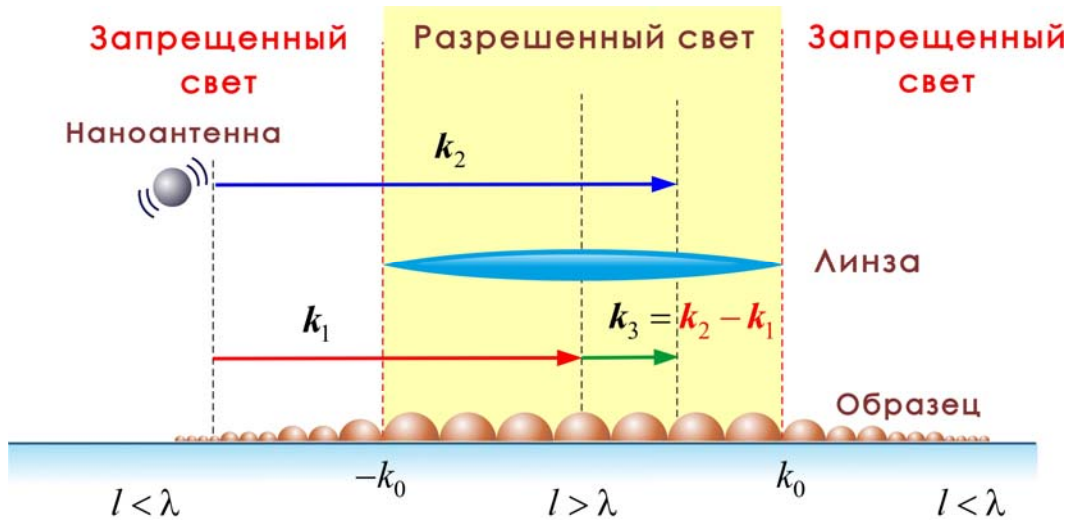


Рис. 5. Механизм визуализации высоких пространственных частот за пределами дифракции.

Разброс пространственных частот Δk в случае линзы (рис. 3А) определяется формулой:

$$\Delta k = 4\pi \frac{NA}{\lambda}. \quad (9)$$

Перемножая (2) и (9), мы приходим к принципу неопределенности (4), который не нарушается и для сильно локализованных оптических полей. Тем не менее,

формулы (2) и (9) в оптике ближнего поля не работают. Зависимость от длины волны в этих формулах заменяется на характеристический размер активного элемента оптической антенны.

Эффекты усиления оптического поля достигаются благодаря аномальному увеличению сечения рассеяния или поглощения атомов и молекул. Этот механизм существенно расширяет возможности оптической микроскопии, в частности, появились новые инструменты визуализации и диагностики материалов на наномасштабе – усиленное антенной (или шероховатой металлической поверхностью) комбинационное рассеяние света TERS (англ. аббр. – «Tip-Enhanced Raman Scattering») и SERS (англ. аббр. – «Surface-Enhanced Raman Scattering»), усиленная/ослабленная антенной флуоресценция, генерация высших гармоник и др. TERS метод стал мощным инструментом в оптической спектроскопии,

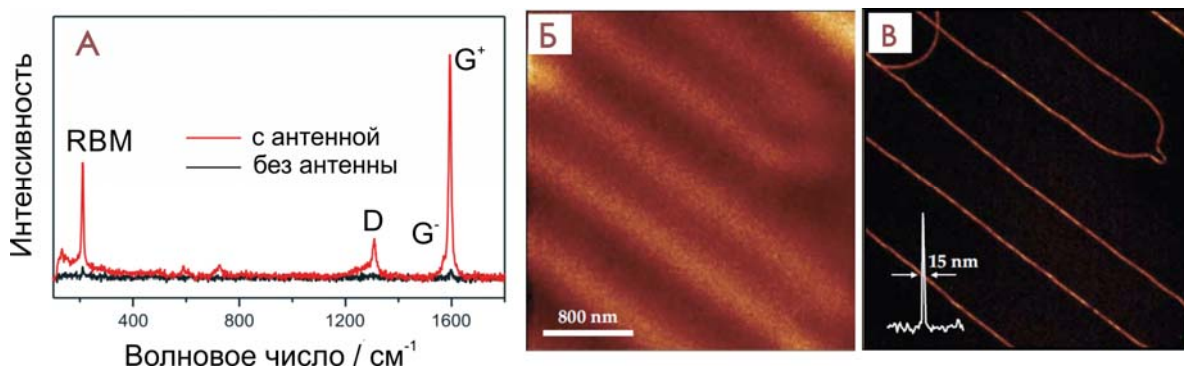


Рис. 6 А – Раман спектры одностенной углеродной нанотрубки с и без золотой антенны, Б – конфокальное изображение углеродных нанотрубок, В – TERS-изображение углеродных нанотрубок⁴.

поскольку его сечение рассеяния лежит в диапазоне: $10^{-16} \div 10^{-14} \text{ см}^2$ (например, для нормального комбинационного рассеяния света $\sim 10^{-30} \text{ см}^2$, для флуоресценции $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$). Другим важным свойством оптических антенн является их способность изменять окружающую среду вокруг излучателя/поглотителя и,

таким образом, позволяет управлять скоростью спонтанной эмиссии возбужденного атома (эффект Парсела^{3,15-17}).

Оптические антенны существенно расширили функциональные возможности оптической микроскопии. Благодаря субволновой локализации и гигантскому усилению оптического поля стали активно развиваться спектроскопия и микроскопия одиночных молекул. На рис. 6А приведены спектры комбинационного рассеяния света (Раман спектры) одностенных углеродных нанотрубок с и без оптической антенны. В качестве последней использовалась золотая конусная игла, освещаемая сильно сфокусированным радиально-поляризованным лазерным светом. Усиление интенсивности, оцениваемое как отношение интенсивностей линии с I_{near} и без I_{far} антенны, т.е.

$$F = \frac{I_{\text{near}}(\omega_R)}{I_{\text{far}}(\omega_R)}, \quad (10)$$

где $\omega_R = \omega_0 - \omega_{\text{vib}}$, ω_0 – частота возбуждающего излучения, ω_{vib} – колебательная мода молекулы; для *RBM* (210 см^{-1}), *D* (1340 см^{-1}) и *G*⁺ (1590 см^{-1}) мод составляет ~ 17 , 30 и 37 , соответственно. Явление неоднородного усиления для разных мод колебаний нанотрубки до сих пор остается открытым. В экспериментальных работах¹⁸ вместо формулы (10) часто используют оценку с учетом геометрического форм-фактора:

$$F = \frac{I_{\text{near}}(\omega_R)}{I_{\text{far}}(\omega_R)} \frac{S_{\text{far}}}{S_{\text{near}}}, \quad (11)$$

где $S_{\text{near}} = \pi \rho^2$ (ρ – радиус кривизны кончика антенны) и $S_{\text{far}} = \pi \lambda^2 / 4$ (λ – длина волны падающего излучения). Например, для длины волны излучения $\lambda = 632.8 \text{ нм}$ и конусной антенны с радиусом кривизны $\rho = 12 \text{ нм}$, форм-фактор составляет $S_{\text{far}} / S_{\text{near}} \approx 695$. С учетом последнего усиление вышеуказанных мод составит: $\sim 10^4$ (*RBM*), $\sim 2 \cdot 10^4$ (*D*) и $\sim 2.5 \cdot 10^4$ (*G*⁺). Таким образом, оценка усиления по формулам (10) и (11) отличается на три порядка. На это нужно все-

гда обращать внимание, чтобы избежать неправильных оценок усиления оптического поля.

Конфокальное оптическое изображение углеродных нанотрубок приведено на рис. 6Б. Как следует из рисунка, пространственное разрешение достигает предельного значения для оптической микроскопии: ~ 300 нм, т.е. $\sim \lambda/2$. TERS изображение углеродных нанотрубок на воздухе в режиме нормальных сил (полуконтактная методика в атомно-силовой микроскопии (АСМ)) демонстрирует субволновое пространственное разрешение: $\sim \lambda/40$, т.е. ~ 15 нм.

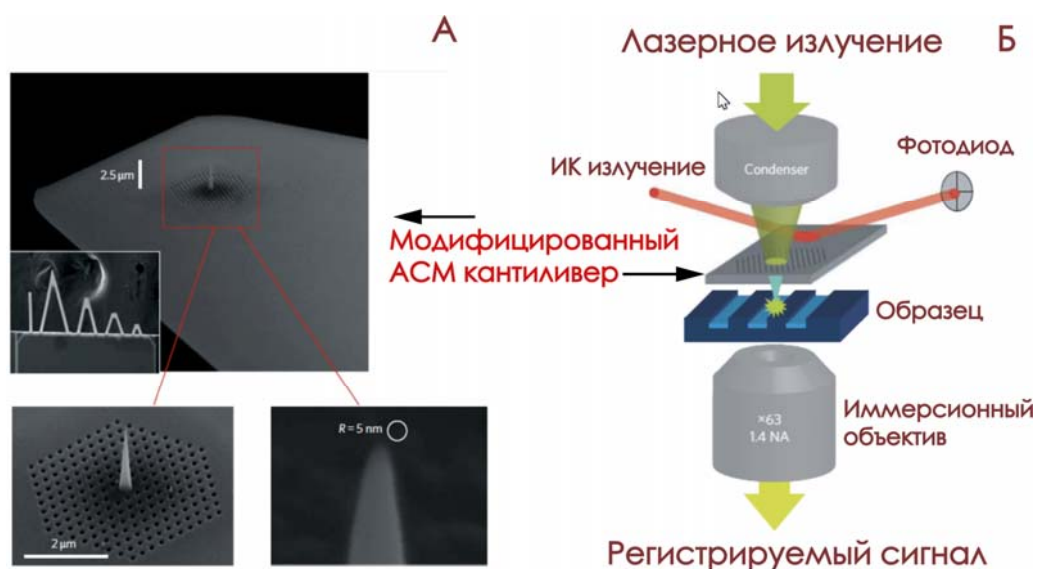


Рис. 7. А – Модифицированный АСМ кантиливер, Б – принципиальная оптическая схема для проведения TERS измерений.

В настоящее время лучшее пространственное разрешение, полученное с помощью атомно-силового микроскопа в режиме нормальных сил на воздухе, составляет около ~ 10 нм. Популярность этого подхода для реализации TERS эксперимента в последнее время значительно упала. Это связано в первую очередь с низкой воспроизводимостью создания оптических антенн. В большинстве экспериментов используются коммерческие АСМ кантиливеры, зонды ко-

торых покрыты плазмонным материалом (например, частицы золота или серебра, тонкие пленки нитрида титана и т.д.).

До сих пор продолжают попытки улучшения пространственного разрешения с использованием полуконтактной методики при нормальных условиях. На рис. 7А показан модифицированный АСМ кантиливер, в балке которого находится двумерный фотонный кристалл с прикрепленным к нему металлическим волноводом, выполненный в форме конусной антенны длиной 2.5 мкм.¹⁹ Лазерное излучение фокусируется на поверхности фотонного кристалла (см. рис. 7Б), которое возбуждает поверхностный плазмон в основании антенны.

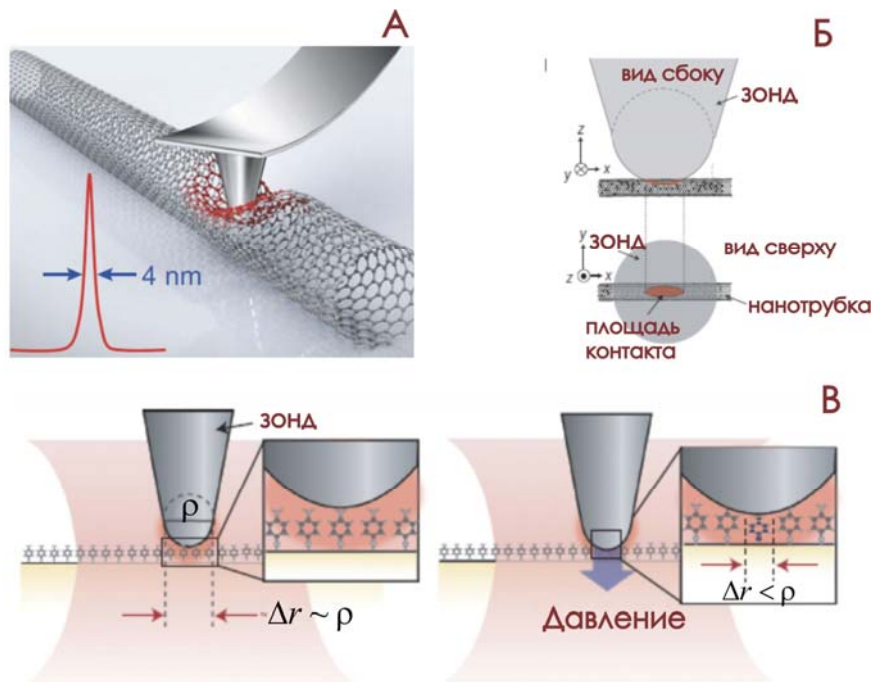


Рис. 8. Демонстрация эффекта суб-зондового пространственного разрешения с помощью давления АСМ кантиливера на углеродную нанотрубку.

При распространении плазмона по коническому волноводу происходит его адиабатическое сжатие (частота не меняется, а длина волны уменьшается). На кончике антенны возникает сильно локализованное оптическое поле, которое взаимодействует с молекулой. Главным преимуществом такого подхода является пространственное разделение падающего излучения и локализованного поля,

т.е. молекула взаимодействует только с полем плазмона. Такое разделение улучшает отношение сигнал-шум и обеспечивает пространственное разрешение ~ 7 нм (получено на нанокристаллах кремния).¹⁹

Другим весьма эффективным инструментом улучшения пространственного разрешения является комбинирование плазмонного эффекта усиления оптического поля с механическим воздействием АСМ кантиливера на исследуемую молекулу (см. рис. 8). Благодаря малой площади контакта можно получить субзондовое пространственное разрешение. Локальное давление изменяет интенсивность и положение колебательной моды, например, углеродной нанотрубки (см. рис. 8Б). По локальному изменению оптического отклика удалось получить пространственное разрешение ~ 4 нм на одностенной углеродной

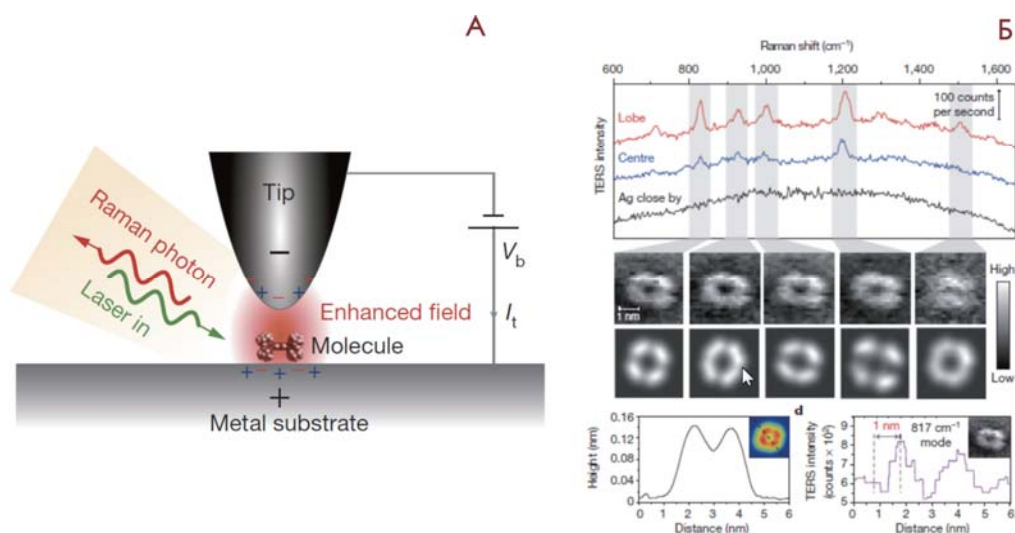


Рис. 9. А – принципиальная схема TERS эксперимента на основе сканирующей туннельной микроскопии, Б – TERS-спектры и изображения молекулы H_2TBPP .

нанотрубке и двумерном нанокристалле аденина с помощью АСМ кантиливера с радиусом кривизны 35 нм.²⁰ Зонд кантиливера был покрыт частицами серебра для плазмонного резонанса (см. рис. 8Б и В). Таким образом, пространственное разрешение может быть меньше активного элемента оптической антенны. Недостатком этого метода является специфичность изменения колебательных мод

молекулы при внешних воздействиях. Аналогичные эффекты наблюдаются путем использования нелинейных оптических эффектов и химического механизма усиления оптического поля.¹¹⁻¹⁴

В последнее время больше половины реализации TERS экспериментов выполнено с использованием сканирующей туннельной микроскопии, в которой обратная связь для сканирующей оптической антенны или зонда осуществляется по туннельному току, протекающему через зонд и образец (см. рис. 9А).²¹ С помощью такого подхода удалось получить пространственное разрешение <1 нм (в настоящее время это мировой рекорд) на молекуле H_2TBPP , помещенной на серебряную подложку $\text{Ag}(111)$, при температуре 80 К и давлении 10^{-10} торр (см. рис. 9Б). Как следует из рисунка, с помощью TERS метода может быть визуализирована химическая структура молекулы на оптических частотах. На рисунке приведены изображения молекулы, полученные для разных колебательных мод (выделены серым цветом). Таким образом, плазменная TERS микроскопия позволяет выполнить неdestructивный химический анализ одиночных молекул с ультравысоким пространственным разрешением.

В заключение отметим, что оптическая микроскопия высокого разрешения, основанная на использовании резонансных (плазмонных) и нерезонансных (рассеяние на сингулярности) оптических антенн может быть использована для очень широкого класса нано-объектов. Альтернативными оптическими методами сверхвысокого пространственного разрешения, в которых не используются оптические антенны, являются: 1) многофотонная микроскопия, основанная на одновременном поглощении двух или более фотонов^{2,3} и 2) STED (англ. аббр. – «Stimulated Emission Depletion») микроскопия, основанная на подавлении спонтанной эмиссии с помощью дизайна оптического фокального поля^{2,3}. Сегодня с помощью этих методов микроскопии достигается пространственное разрешение ~ 10 нм. Однако использование этих методов ограничено природой исследуемых объектов – они должны быть флуоресцирующими или к ним прикрепляется флуоресцирующий маркер. В большинстве случаев прикрепление мар-

кера нежелательно, поскольку он может оказать существенное влияние на физико-химические свойства одиночных молекул. Таким образом, многофотонная микроскопия и STED микроскопия являются мощными инструментами визуализации, в основном, флуоресцирующих красителей. В общем случае для получения химических карт молекул целесообразно использовать комбинационное рассеяние света, усиленное с помощью оптических антенн.

УСИЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ПОЛЯ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ

Существуют два основных механизма усиления оптического поля вблизи наноструктур.¹¹ Первый связан с градиентом напряженности электрического поля в окрестности максимальной кривизны поверхности или с рассеянием электромагнитного излучения на сингулярности (англ. – «lightning rod effect»). Второй вклад в усиление поля обусловлен резонансным возбуждением поверхностных плазмонов в металлических наноструктурах. Первый эффект определяется только геометрией структуры и дает, как правило, невысокие показатели усиления, поэтому ниже рассматриваться не будет.

Поверхностные плазмоны – это кванты (квазичастицы) зарядовых волн электронной плотности, возбуждаемых светом, на границе между металлом и диэлектриком (см. рис. 10). Существование таких поверхностных (или локализованных) волн следует непосредственно из уравнений Максвелла.^{11,22} На плоской границе металл-диэлектрик поверхностные плазмоны распространяются только в виде ТМ (англ. аббр. – «Transverse Magnetic») мод.¹¹ Для этого типа волн ненулевыми являются следующие проекции электромагнитного поля: E_x , H_y , E_z . Плазмоны представляют собой важный инструмент для изучения света и вещества и используются в самых разных приложениях.^{11,22} Уникальность локализованных мод (плазмонов) следует из дисперсионного соотношения (см. рис. 11). В отличие от света в вакууме или в среде с показателем преломления

$\sqrt{\epsilon_d}$ (синие прямые линии на рис. 11) дисперсионная кривая для плазмона не является линейной функцией. Его частота ограничена сверху следующим выражением (см. рис. 11):

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}}, \quad (8)$$

где ω_p – плазменная частота металла, определяемая выражением:

$\omega_p = \sqrt{e^2 n_e / \epsilon_0 m_e}$ (e, m_e, n_e – заряд, масса и концентрация электронов, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме). Это значит, что в приближении пренебрежимо малого затухания свободных электронов в металле, $\text{Im}[\epsilon(\omega)] \approx 0$, волновой вектор плазмона k_{pl} асимптотически уходит в бесконечность, а групповая скорость v_g локализованной

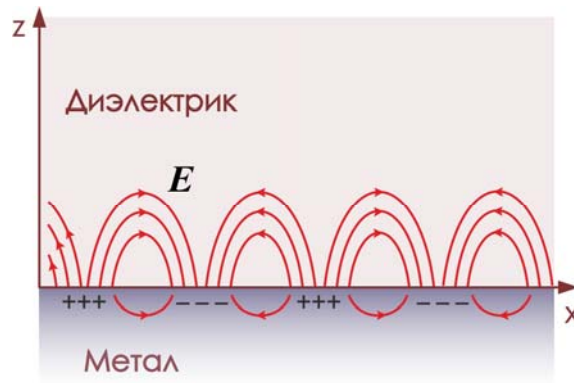


Рис. 10. Зарядовые волны электронной плотности на границе металл-диэлектрик.

моды стремится к нулю. Длина волны локализованной моды становится существенно короче длины волны возбуждающего света (в пределе: $\lambda_{pl} \rightarrow 0$). На рис. 11 приведены условия для существования излучательных, квази-локализованных и локализованных мод. Отличительной особенностью плазмона является его быстрое затухание при сильной локализации, и, наоборот, – плазмон медленнее затухает при слабой локализации.¹¹

Из дисперсионной кривой плазмона следует, что его невозможно возбудить с помощью обычного света, поскольку волновой вектор плазмона k_{pl} (или импульс $p_{pl} = \hbar k_{pl}$) больше волнового вектора падающего излучения k ^{3,11-14}:

$$k_{pl} = k \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon(\omega)}{\varepsilon_d + \varepsilon(\omega)}} > k \quad (9)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – комплексная диэлектрическая проницаемость оптической антенны. Таким образом, проекция волнового вектора падающего излучения на ось x , направленной вдоль границы раздела двух сред, $k_x = k \sin \theta$ (θ – угол между направлением падения света и нормалью к границе раздела двух сред) будет всегда меньше волнового вектора плазмона, даже при угле скольжения, $\theta = 90^\circ$.

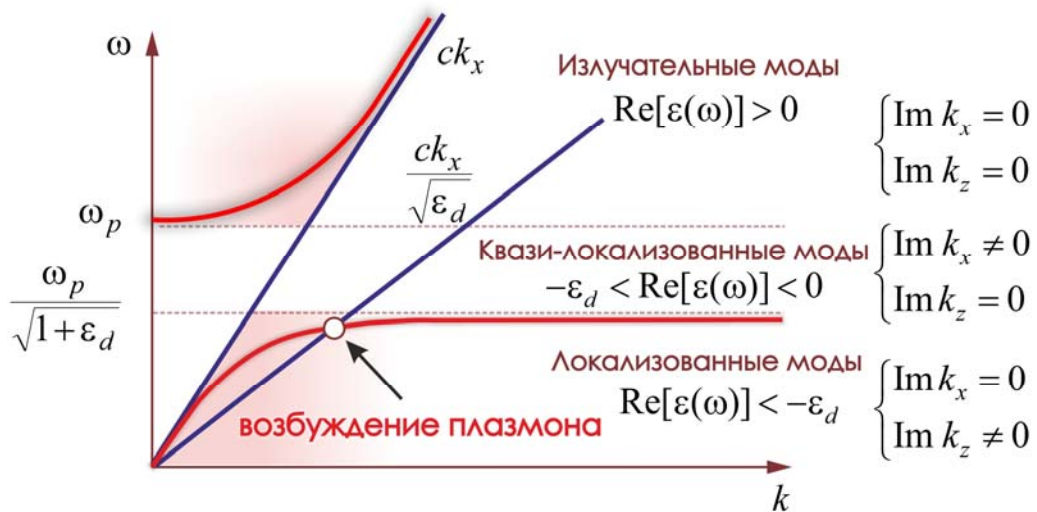


Рис. 11. Дисперсионные соотношения для излучательных, квазилокализованных и локализованных мод.

Фазовый синхронизм для фотона и плазмона не выполняется при обычных условиях. Однако ситуацию можно изменить путем использования трехслойной структуры (гетероструктуры), состоящей из чередующихся слоев металла и диэлектрика, например: диэлектрик-металл-диэлектрик или металл-диэлектрик-металл. Для простоты возьмем в качестве первого диэлектрика воздух ($\varepsilon_d^{(1)} = 1$),

а в качестве второго диэлектрика – оптически более плотную среду, например, стеклянную призму с $\varepsilon_d^{(2)} = 1.5$ (см. рис. 12А). Тогда на границе металл-стекло проекция волнового вектора фотона на ось x равна:

$$k_x = k\sqrt{\varepsilon_d^{(2)}} \sin \theta, \quad (10)$$

и, таким образом, фазовый синхронизм может быть выполнен на границе между металлом и оптически менее плотной средой, т.е. воздухом. Эта ситуация показана на рис. 11, на котором дисперсионная кривая плазмона на границе металл-воздух пересекает дисперсионную прямую фотона, распространяющегося в стекле.

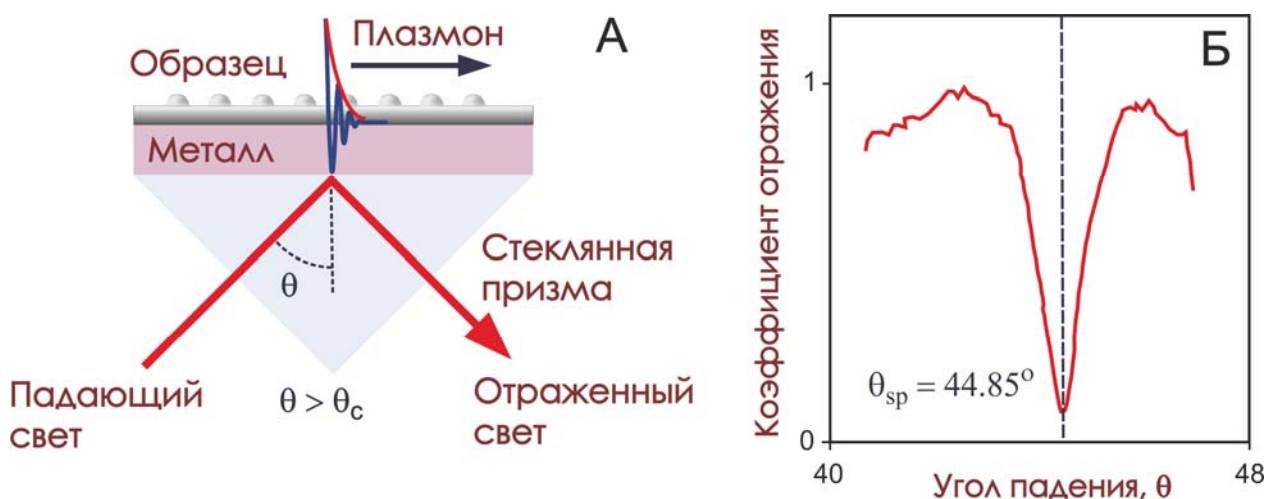


Рис. 12. А – Схема Кречмана для возбуждения поверхностного плазмона, Б – зависимость отражения света от угла падения в схеме Кречмана.

Таким образом, с помощью простейшей трехслойной гетероструктуры (диэлектрик-металл-диэлектрик) в режиме полного внутреннего отражения можно возбудить поверхностный плазмон. Практическая реализация такой схемы возбуждения плазмона показана на рис. 12А и называется методом Кречмана.^{3,11-14} Тонкая металлическая пленка напыляется на одну из граней стеклянной призмы. Свет падает на границу раздела стекло-металл под углом больше критического θ_c и испытывает полное внутреннее отражение. При

определенном угле θ_{sp} (для серебра $\theta_{sp} = 44.85^\circ$) наблюдается резкое ослабление интенсивности отраженного света (см. рис. 12Б). Уменьшение энергии является результатом деструктивной интерференции отраженной волны и возбужденной на границе металл-воздух плазмонной моды. Форма резонансного пика поглощения зависит от химической природы металла (обычно для этих целей используют серебро, золото и медь) и толщины пленки. Схема Кречмана является одним из распространенных способов согласования импульсов фотона и плазмона. В плазмонной микроскопии вместо стеклянной призмы используется иммерсионный объектив, который контактирует со стеклянной подложкой через иммерсионное масло с показателем преломления $n=1.512$. С обратной стороны подложки напыляется тонкий слой ($\sim 10\text{-}50$ нм), например, золота, на котором возбуждаются поверхностные плазмоны. Последние проявляют себя как просачивающееся обратно в стеклянную подложку излучение при углах $\theta_{sp} > \theta_c$, которое собирается тем же самым объективом и регистрируется в дальней зоне.

Другим подходом для устранения рассогласования между проекцией импульса фотона на плоскость раздела двух сред $k_x = k \sin \theta$ и импульсом плазмона k_{pl} является структуризация металлической поверхности интерфейса путем создания выпуклых или вогнутых структур размером Λ (см. рис. 13Б). В простейшем случае одномерной решетки с периодом Λ условие фазового синхронизма имеет следующий вид^{11,23}:

$$k_{pl} = k \sin \theta \pm \frac{2\pi m}{\Lambda}, \quad (11)$$

где $m = 1, 2, \dots$. В отличие от метода Кречмана, в котором проекция импульса падающего фотона увеличивается за счет разности в показателях преломления двух диэлектриков, в подходе (11) проекция импульса фотона на ось x увеличивается за счет геометрической модуляции падающего оптического излучения. Возбуждение плазмона детектируется путем уменьшения интенсивности

отраженного света от наноструктурированной поверхности. Справедливо обратное действие, когда распространяющийся по поверхности плазмон взаимодействует с решеткой, электромагнитная волна становится *делокализованной* и, следовательно, распространяется в свободном пространстве. Важно отметить, что упорядоченная структура плоского интерфейса не является обязательной и условие (11) остается справедливым для нерегулярной шероховатой поверхности. Соотношение (11) в этом случае принимает вид

$$k_{pl} = k \sin \theta \pm \Delta k_x, \quad (11a)$$

где Δk_x – разброс пространственных частот нерегулярной поверхности. На рис. 13А показана конусная металлическая антенна, в мезоскопической зоне которой нанесена решетка. Возбуждающее оптическое поле падает на решетку

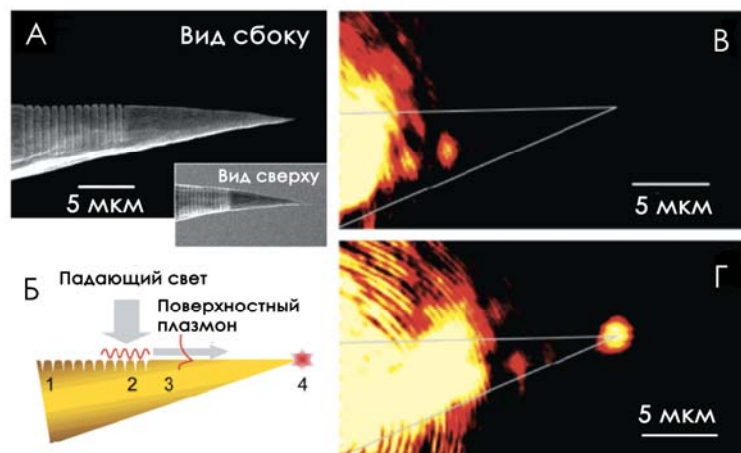


Рис. 13. А – электронное изображение золотой конусной антенны с решеткой в мезоскопической зоне, Б – принципиальная схема возбуждения плазмона, В – освещение конусной антенны лазерным светом, Г – демонстрация возбуждения плазмона на кончике антенны.

(угол падения может быть произвольным) и генерирует плазмонную моду (см. рис. 13Б). На рис. 13В и Г показан эксперимент²³, в котором внешнее поле возбуждает плазмон, который высвечивается на кончике антенны, удаленной от

области освещения на расстояние примерно ~ 15 мкм.²³ Следует иметь в виду, что кончик антенны представляет собой пространственную неоднородность, на которой плазмон может быть преобразован в делокализованную излучательную моду. В противном случае на кончике антенны генерируется ближнее поле, которое взаимодействует с молекулой. Таким образом, антенна с решеткой может быть использована для генерации ближнего поля путем освещения мезоскопической поверхности антенны плоской или слабо-фокусированной ($NA < 1$) электромагнитной волной. Пространственное разделение точек возбуждения и переизлучения позволяет улучшить отношение сигнал-шум и, как следствие, пространственное разрешение.

В заключении отметим, что в рассмотренных выше схемах генерации плазмонов область возбуждения ограничена снизу дифракционным пределом, т.е. $\sim \lambda$. *Ближнеполевая оптическая микроскопия* позволяет значительно сократить размер области возбуждения $\Delta r \ll \lambda$ и, таким образом, создать точечный (локальный) источник возбуждения плазмона. Для этих целей часто используется конусный диэлектрический зонд, покрытый металлическим слоем (обычно алюминий), кончик которого представляет собой субволновую *апертуру* диаметром $a < \lambda$.¹¹ Лазерное излучение, распространяющееся внутри такого зонда, не может выйти наружу через апертуру. Однако в результате туннелирования фотонов вблизи кончика зонда возникает ближнее поле с широким спектром пространственных частот, которое и обеспечивают фазовый синхронизм для генерации поверхностных плазмонов на металлической поверхности. Эта схема возбуждения плазмонов нашла широкое применение для изучения структуры шероховатых металлических пленок, одиночных дефектов на их поверхности, а также спектрального анализа плазмонных мод на металлических наноструктурах.^{24,25}

ПОЛЯРИЗАЦИЯ СИЛЬНО-СФОКУСИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО СВЕТА

Дизайн оптических антенн связан не только с оптимизацией их геометрической структуры и физико-химических свойств, но и с «конфигурацией» возбуждающего излучения. Для возбуждения локализованного поверхностного плазмона в активном элементе оптической антенны основную роль играют: длина волны падающего света и направление его поляризации.

В инвертированной оптической конфигурации, показанной на рис. 14, оптическая антенна (зонд) помещается в перетяжку лазерного пучка для возбуждения плазмонного резонанса и, следовательно, локального усиления оптического поля. Индуцированный дипольный момент активного элемента антенны во внешнем поле $E_0(\omega)$ имеет вид:

$$p_{\text{tip}}(\omega) = \tilde{\alpha}_{\text{tip}} E_0(\omega), \quad (12)$$

где $\tilde{\alpha}_{\text{tip}}$ – тензор поляризуемости антенны. В случае конусной антенны, направленной вдоль оси z , тензор может быть записан следующим образом:

$$\tilde{\alpha}_{\text{tip}} = \begin{bmatrix} \alpha_{\text{tip}}^{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\text{tip}}^{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\text{tip}}^{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (13)$$

в котором $\alpha_{\text{tip}}^{\perp}$ и $\alpha_{\text{tip}}^{\parallel}$ – поперечная и продольная поляризуемости. В квазистатическом приближении поперечная поляризуемость $\alpha_{\text{tip}}^{\perp}$ определяется с помощью хорошо известного соотношения Клаузиуса-Мозотти для сферической частицы^{3,11,26}:

$$\alpha_{\text{tip}}^{\perp} = 4\pi\epsilon_0\rho^3 \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2}, \quad (14)$$

где ρ – радиус кривизны активного элемента оптической антенны, $\epsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость материала антенны. Продольная поляризуемость определяется следующим образом^{27,28}:

$$\alpha_{\text{tip}}^{\parallel} = 4\pi\epsilon_0\rho^3 f_e(\omega), \quad (15)$$

где $f_e(\omega)$ – комплексный коэффициент усиления оптического поля. Эта величина вычисляется с помощью *метода мультиполей*.³ В частности, для золотой наноантенны с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{tip}} = -24.9 + i1.57$ и радиусом кривизны

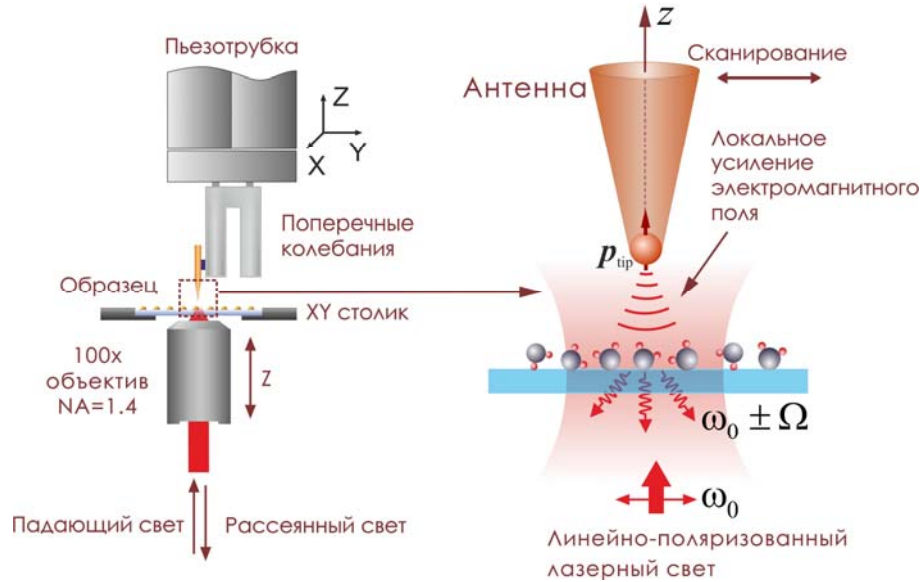


Рис. 14. Принципиальная схема TERS эксперимента в режиме латеральных сил.

$\rho = 10$ нм, освещаемой лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 830$ нм, численная оценка дает следующий результат $f_e = -7.8 + i17.1$.³ Физический смысл соотношения (15) заключается в том, чтобы создать на поверхности активного элемента антенны электрическое поле величиной $f_e E_0$. Результирующее поле $E(\mathbf{r}, \omega)$ в точке \mathbf{r} , где находится исследуемая молекула, запишется следующим образом³:

$$E(\mathbf{r}, \omega) \simeq E_0(\mathbf{r}, \omega) + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}_{\text{tip}}(\omega), \quad (16)$$

где $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega)$ – функция Грина, радиус-вектор \mathbf{r}_0 определяет положение антенны.

Основной вклад в усиление оптического поля вносит продольная составляющая тензора поляризуемости антенны. Однако для возбуждения диполя вдоль оси z направление внешнего электрического поля должно совпадать с осью антенны. В инвертированной оптической конфигурации, показанной на рис. 14, электрическое поле находится в плоскости, перпендикулярной оси z (s -поляризация). Другими словами, такая схема не является оптимальной для генерации ближнего поля на кончике антенны. Ситуацию можно изменить, если направление внешнего поля будет совпадать с осью антенны (p -поляризация). Такая конфигурация используется в оптической схеме с боковой засветкой – лазерный луч освещает сбоку кончик антенны под определенным углом. Альтернативным способом оптимизации возбуждения плазмона является наклон оптической антенны по отношению к оси z . Такой способ используется в оптической конфигурации «на отражение». Боковая засветка и схема на отражение применяются в основном для исследования непрозрачных (видимый диапазон) образцов или прозрачных образцов на непрозрачных подложках.

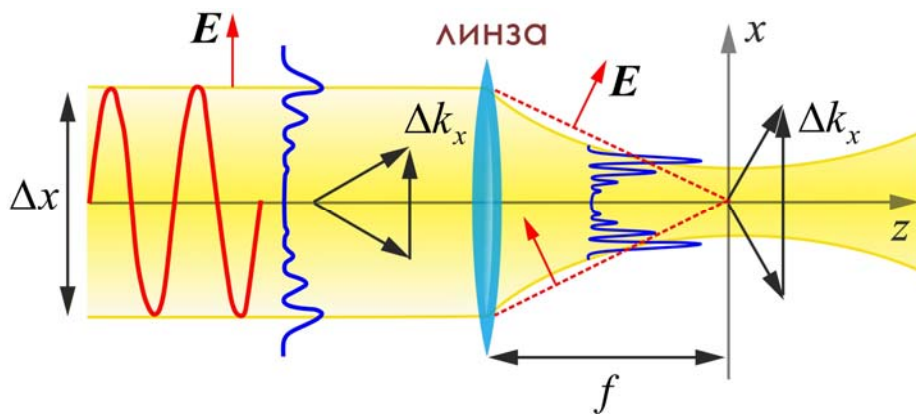


Рис. 15. Фокусировка электромагнитной волны с помощью линзы.

Векторная природа электрического поля позволяет управлять его поляризацией с помощью фокусировки. Таким образом, оптическая конфигурация на рис. 14 может быть оптимизирована для проведения TERS измерений. Для этих целей рассмотрим ограниченную в пространстве плоскую линейно-

поляризованную электромагнитную волну $\mathbf{E} = E\mathbf{n}_x$ (\mathbf{n}_x – единичный вектор вдоль оси x) с волновым вектором $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, распространяющуюся в направлении оси z (см рис. 15). В параксиальном приближении мы имеем:

$$k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2} = k\sqrt{1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{k^2}} \approx k - \frac{k_x^2 + k_y^2}{2k}. \quad (17)$$

Это значит, что поперечные компоненты $k_\perp = (k_x, k_y)$ значительно меньше по модулю продольной компоненты k_z , т.е. волна является *коллимированной* (параллельной оптической оси). Важно отметить, что такая волна является математической идеализацией и в природе не существует. Для ограниченных в пространстве пучков выполняется принцип неопределенности (4), т.е. $\Delta x \Delta k_x \sim 1$.

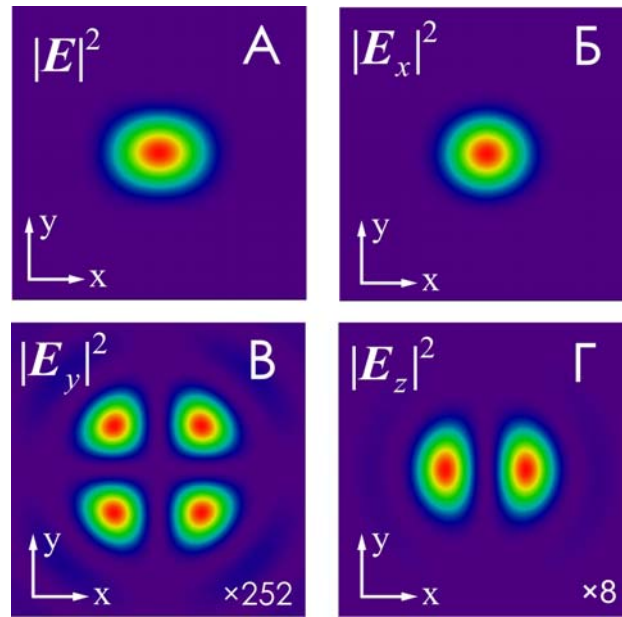


Рис. 16. Оптическое поле в фокальной плоскости при сильной фокусировке линейно-поляризованного света.

Это значит, что чем сильнее ограничивается пучок, тем шире спектр пространственных частот. Однако если свет распространяется на расстояния, на которых дифракцией можно пренебречь, то эта модель может быть вполне использована в задачах управления световыми потоками. Из уравнений Максвелла следует,

что плоская электромагнитная волна в свободном пространстве является поперечной. Однако в случае гауссовского пучка должны существовать и продольные компоненты, которые направлены вдоль волнового вектора k . Из уравнения Максвелла $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ следует, что z -компонента электрического поля в фокальной плоскости равна³:

$$E_z(x, y, 0) = -i \frac{2x}{k \Delta x_f^2} E_x(x, y, 0). \quad (18)$$

Продольная компонента E_z (синяя кривая на рис. 15) имеет 90° фазовый сдвиг относительно поперечной составляющей E_x и равна нулю на оптической оси. Фокусировка линейно-поляризованного света позволяет усилить продольные компоненты оптического поля, которые используются для возбуждения плазмонного резонанса в оптической антенне (см. рис. 14). Размер перетяжки Δx_f в фокальной плоскости ($z = 0$) определяется следующим образом¹:

$$\Delta x_f = \frac{f}{kn \Delta x} = \frac{1}{k NA}, \quad (19)$$

где n – показатель преломления среды, f – фокусное расстояние линзы, Δx – ширина светового пучка (см. рис. 15). Важно отметить, что поле в области перетяжки не является плоским, а представляет собой сложное векторное поле с широким спектром пространственных частот \mathbf{k}_m ($m = 1, 2, \dots$):

$$\mathbf{E}(x, y, 0) = \sum_m \mathbf{a}_m(\mathbf{r}) \exp[-i \mathbf{k}_m \cdot \mathbf{r}], \quad (20)$$

где $\mathbf{a}_m(\mathbf{r})$ – комплексные амплитуды, зависящие от \mathbf{r} .

Рис. 16 показывает распределение электрического поля в фокальной плоскости при сильной фокусировке ($NA = 1.4$) линейно-поляризованного света (гауссовская фундаментальная мода TEM_{00} (англ. аббр. – «Transverse Electric Magnetic»)). Интегральная интенсивность оптического поля $I \sim |E|^2$ имеет эллиптическую форму из-за существования продольной компоненты $|E_z|^2$ (см. рис. 16Г). Двух-лепестковая структура $|E_z|^2$ ориентирована вдоль поляризации

света. Интенсивность $|E_z|^2$ и $|E_y|^2$ -мод в 8 и 252 раз меньше поперечной компоненты $|E_x|^2$, соответственно. Визуализировать продольные компоненты можно с помощью сканирования оптической антенной (см. рис. 17А и Б) по фокальному пятну. Как только антенна попадает в область продольной компоненты, в активном элементе оптической антенны возбуждается плазмон, который рассеивается на подложке и детектируется в дальнем поле (см. рис. 17В).

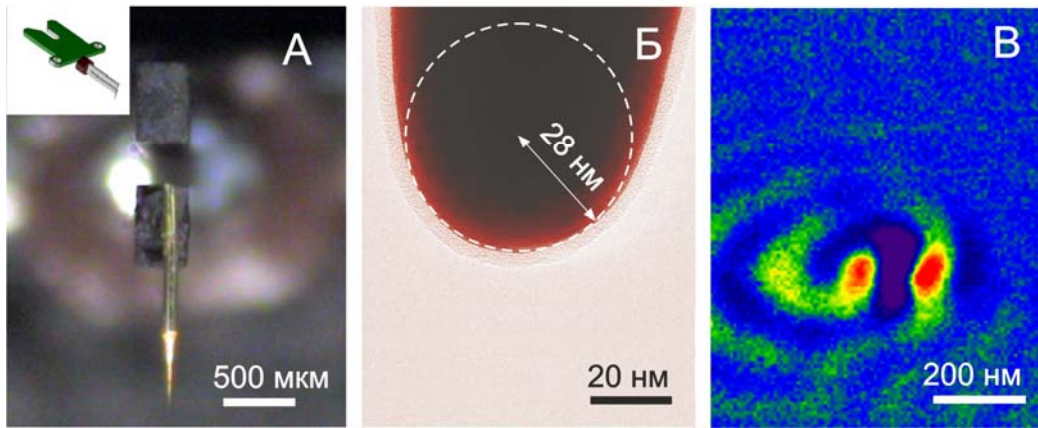


Рис. 17. А – конусная золотая антенна, приклеенная к кварцевому резонатору (вставка – общий вид детектора, используемого для позиционирования антенны), Б – электронное изображение кончика антенны, В – конфокальное оптическое изображение антенны при ее сканировании в перетяжке лазерного луча.

Изменить состояние поляризации лазерного света можно двумя способами. Первый способ – преобразование фундаментальной гауссовской оптической моды с помощью лазерного резонатора. Этот способ не очень удобен на практике и обычно используют внешние конверторы (или поляризаторы) для преобразования фундаментальной моды TEM_{00} в моды высоких порядков TEM_{nm} . Математически мода высокого порядка, например, Эрмит-Гауссова мода определяется следующим выражением³:

$$E_{nm}(x, y, z) = \rho_0^{n+m} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \frac{\partial^m}{\partial y^m} E_{00}(x, y, z), \quad (21)$$

где ρ_0 – ширина гауссовского пучка, $n, m = 0, 1, 2, \dots$. Физический механизм связан с поворотом плоскости поляризации на определенный угол. Эта задача решается, например, с помощью $\lambda/2$ кварцевой пластинки, которая поворачивает плоскость поляризации на угол 2α (α – угол между исходным направлением поляризации и осью поляризатора). Если на пути линейно-поляризованного лазерного луча поместить систему из четырех $\lambda/2$ пластинок с осями поляризатора ($0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ$), как это показано на рис. 18 синими стрелками, то на выходе из системы возникает *радиально-поляризованный свет*.²⁹⁻³¹ Это значит,

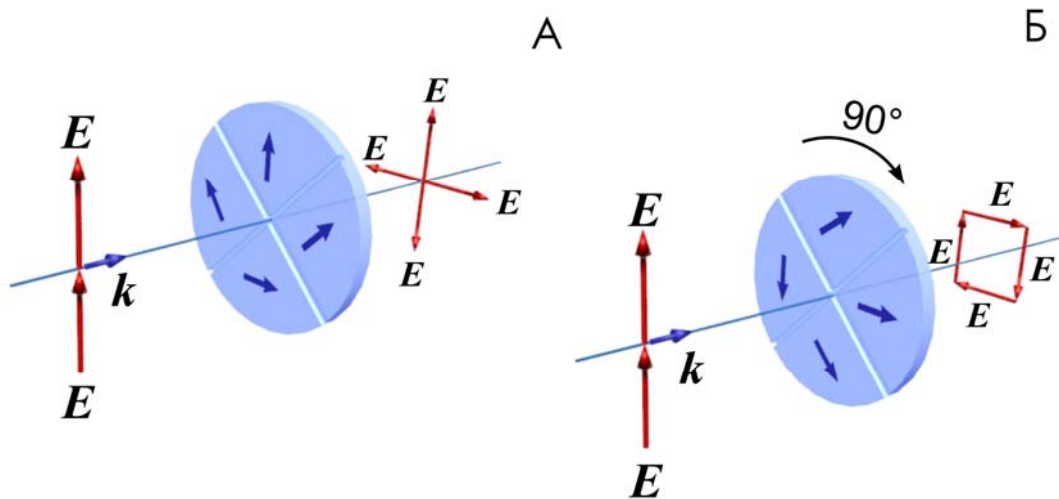


Рис. 18. Преобразование линейно-поляризованного света в радиально- (А) и азимутально (Б) -поляризованный свет с помощью 4-секционного поляризатора.

что электрическое поле E направлено от центра поляризатора вдоль радиус-векторов. Поворачивая поляризатор на 90° вокруг оси, перпендикулярной его рабочей поверхности, на выходе из системы мы получаем азимутально-поляризованный свет (см. рис. 18Б). Электрическое поле E направлено по периметру окружности. Для того, чтобы приблизиться к аналитической форме радиальной и азимутальной поляризации, необходимо увеличить число $\lambda/2$ секций. В настоящее время используют 8 и 12 секционные поляризаторы.³² Их не-

достатками являются трудоемкость изготовления и стыки в местах склеивания пластинок. Последние могут вносить заметные артефакты в результирующее поле, особенно если диаметр исходного пучка меньше 1 мм. Альтернативным решением для генерации непрерывной поляризационной структуры является оптическая метаповерхность (*мета-конвертор*), состоящая из упорядоченного массива металлических (плазмонных) или диэлектрических антенн.^{33,34} В отличие от поляризатора, состоящего из $\lambda/2$ пластинок, мета-конвертор не содержит склеенных частей. Действие метаповерхности основано на сингулярных разрывах фазы падающего излучения вдоль заданных траекторий.³⁴ Дизайн метаповерхностей с помощью электронно-лучевой литографии и обработки сфокусированным ионным пучком позволяет создавать самые разные виды поляризаций, которые используются при разработке оптоэлектронных устройств (оптическая криптография, модуляторы, наносенсоры и др.)³⁵.

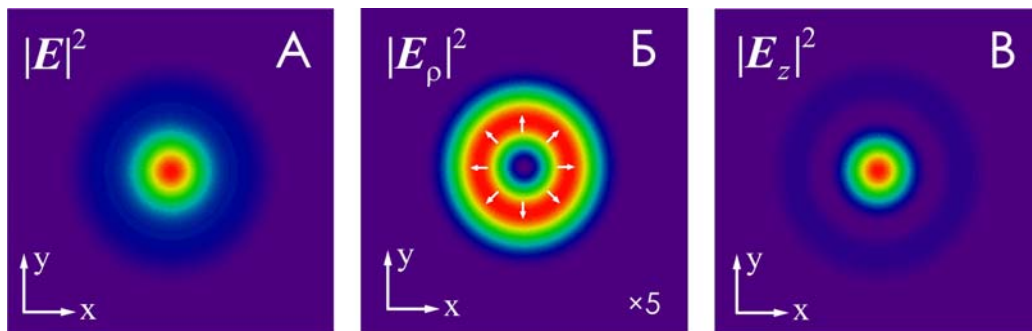


Рис. 19. Оптическое поле в фокальной плоскости при сильной фокусировке радиально-поляризованного света.

С математической точки зрения, фокусировка радиальной и азимутальной поляризации представляют собой линейную комбинацию мод высокого порядка TEM_{10} и TEM_{01} (см. уравнение (21)), соответственно³:

$$\mathbf{E}_{rad} = E_{10} \mathbf{n}_x + E_{10} \mathbf{n}_y, \quad (22)$$

и

$$\mathbf{E}_{az} = -E_{01}\mathbf{n}_x + E_{01}\mathbf{n}_y, \quad (23)$$

где \mathbf{n}_x и \mathbf{n}_y – единичные вектора, задающие направления поляризации соответствующей моды. Фокусировка радиально-поляризованного света с $NA=1.49$ и длиной волны $\lambda = 632.8$ нм показана на рис. 19А. Фокальное поле с такой поляризацией представляет собой суперпозицию поперечной составляющей $|E_p|^2 = |E_x|^2 + |E_y|^2$ (см. рис. 19Б) и продольной компоненты $|E_z|^2$ (см. рис. 19В), которая превышает поперечную компоненту по модулю в 5 раз. В отличие от линейно-поляризованного света, z -компонента радиально-поляризованного излучения находится на оптической оси и является осесимметричной. Это существенно облегчает процедуру настройки оптической антенны для генерации ближнего поля. Важно отметить, что z -компонента магнитного поля в фокальной плоскости равна нулю.

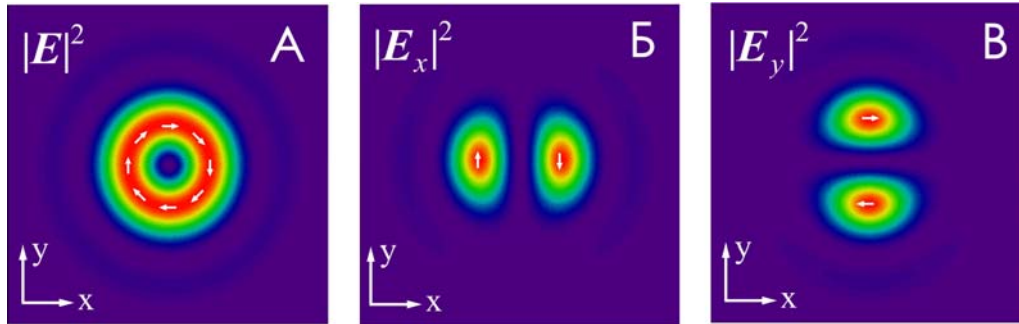


Рис. 20. Оптическое поле в фокальной плоскости при сильной фокусировке азимутально-поляризованного света.

Структура фокального поля с азимутальной поляризацией приведена на рис. 20. В отличие от радиальной поляризации, z -компонента электрического поля равна нулю, тогда как продольная осесимметричная составляющая магнитного поля H_z принимает максимальное значение. Таким образом, поворачивая конвертор на 90° (см. рис. 18), можно «включать» или «выключать» продольное электрическое поле. Рис. 21 показывает, что продольная компонента

растет с увеличением числовой апертуры NA . При $NA > 1$ продольная составляющая $|E_z|^2$ превышает поперечную $|E_p|^2$. По этой причине фокусировку оптического поля с $NA > 1$ называют *сильной фокусировкой*. Размер перетяжки

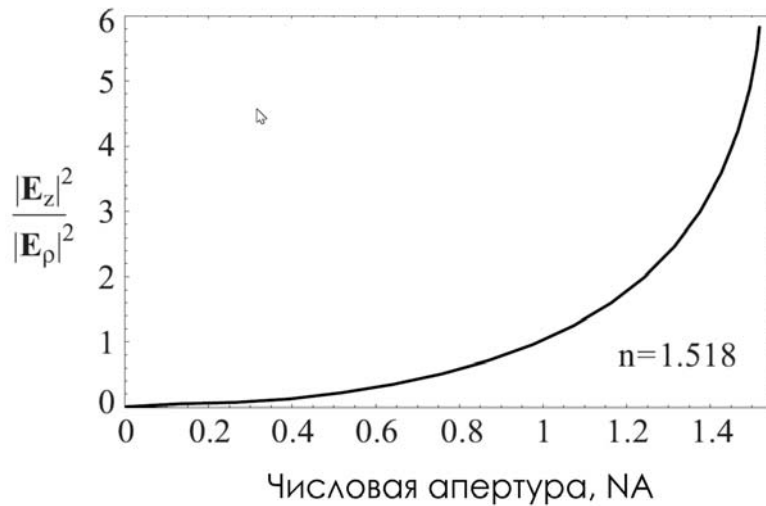


Рис. 21. Зависимость отношения продольной компоненты электромагнитного поля к его поперечной компоненте от числовой апертуры объектива.

лазерного пучка Δx_f уменьшается при увеличении NA как $\Delta x_f \sim 1/NA$ (см. уравнение (19)). Как следует из рисунка, при числовой апертуре $NA = 1.49$ (см. рис. 19) продольное поле превышает поперечное примерно в пять раз. Сильная фокусировка лазерных мод высокого порядка представляет мощный инструмент для изучения симметрии молекул, их ориентации в пространстве,³⁰ и анизотропии ориентированных тонких пленок.^{31,36} Кроме того, сильно-сжатые фокальные оптические поля с радиальной и азимутальной поляризацией могут быть использованы для наноструктурирования фоточувствительных полимерных пленок.³⁶

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ИНТЕГРА СПЕКТРА

Этот раздел знакомит читателя с элементарными возможностями многофункционального аналитического комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА (НТ-МДТ). Внешний вид такой установки показан на рис. 22. В основе этой установки лежит идея объединения двух микроскопических методов – *сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ)*³⁷ и *конфокальной оптической микроскопии (КОМ)*.^{2,3} С одной стороны, такое объединение значительно расширяет функциональные возможности установки для комплексного исследования физико-химических свойств материалов. В частности, аналитический комплекс позволяет автоматизировать физический эксперимент и одновременно проводить механические, электрические, магнитные, оптические и спектроскопические



Рис. 22. Общий вид многофункционального аналитического комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА.

измерения. С другой стороны, комплексное решение обеспечивает качественно новый инструмент зондирования материалов – ближнее поле, которое создается с помощью «гибридного» зонда – оптической антенны и лазерного излучения (см. рис. 4). С появлением нового зонда оптическая микроскопия расширила свои функциональные возможности, в частности, стала возможной визуализа-

ция и диагностика одиночных молекул на оптических частотах при нормальных условиях (комнатная температура, атмосферное давление). Сильные градиентные электрические поля, создаваемые вблизи активного элемента оптической антенны, оказывают влияние на излучательную и поглощательную способность атомов и молекул^{16,17} и могут менять «традиционные» правила отбора^{5,15,38,39}. С помощью усиленных зондом оптических полей стала активно развиваться плазменная микроскопия высокого разрешения и, в частности, TERS микроскопия.

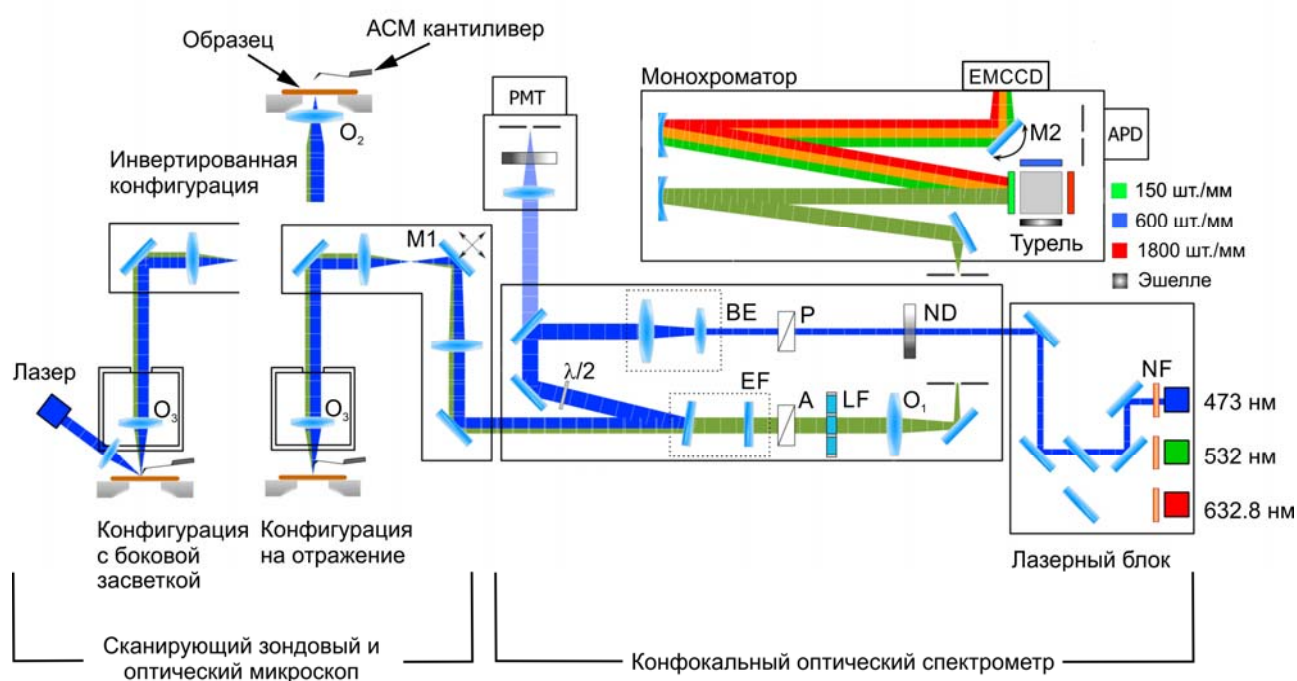


Рис. 23. Принципиальная схема оптической установки ИНТЕГРА СПЕКТРА.

На рис. 23 показана принципиальная схема установки, изображенной на рис. 22. Она состоит из двух частей – конфокального оптического спектрометра и оптического микроскопа, совмещенного со сканирующим зондовым микроскопом. Вторая часть может быть выполнена в трех конфигурациях: 1) инвертированная схема, 2) схема на отражение и 3) боковая засветка. Инвертированная конфигурация используется для прозрачных образцов, тогда как конфигурация на отра-

жение или боковая засветка для непрозрачных материалов или подложек. Для проведения TERS измерений эти конфигурации имеют принципиальное различие. В инвертированной схеме оптическая антенна связывается с сильно-сжатым радиально-поляризованным оптическим полем с помощью иммерсионного объектива (O_2) с увеличением $\times 40$, $\times 60$, $\times 100$ и числовой апертурой $NA > 1$ (как правило, 1.3, 1.4 и 1.49), тогда как в конфигурации на отражение оптическая антенна освещается слабо-сфокусированным линейно-поляризованным лазерным светом с помощью воздушного объектива (O_3) с увеличением $\times 100$ и числовой апертурой $NA = 0.7$. В последнем случае ограничение обусловлено необходимостью увеличения рабочего расстояния между объективом и образцом до 6 мм для того, чтобы поместить между ними АСМ кантиливер или зонд, приклеенный к кварцевому резонатору (см. рис. 23). Несмотря на то, что в этой конфигурации используются специализированные АСМ кантиливеры (например, VIT_P (НТ-МДТ)) с зондами, ориентированными под углом к оптической оси, эффективность возбуждения плазмонного резонанса будет значительно хуже по сравнению с инвертированной конфигурацией. Следует отметить, что востребованность проведения TERS измерений для непрозрачных образцов намного выше, поскольку большая часть образцов (например, в оптоэлектронике) реализована на полупроводниках (Si, Ge и т.д.), которые непрозрачны в видимом диапазоне. Для обычных измерений методами сканирующей зондовой микроскопии и конфокальной оптической микроскопии рассмотренные выше конфигурации равноценны. Принципиальным отличием между ними является способ настройки зонда относительно лазерного пучка. В инвертированной схеме для этой цели выполняется сканирование зондом по фокальному пятну, в схеме на отражение – сканирование осуществляется лазерным пучком с помощью зеркала (M1), закрепленного на пьезосканере.

Конфокальный оптический спектрометр оснащен тремя портами для ввода лазерного излучения через одномодовое оптическое волокно. Как правило, используются непрерывные лазеры с длинами волн λ_0 : 473 нм, 532 нм и 633

нм. При вводе в систему лазерное излучение проходит через интерференционный фильтр (NF) (англ. – «notch filter»), пропускающий узкий спектральный диапазон вокруг указанных выше длин волн. Это необходимо для отсеечения плазменных спектральных линий и фильтрации паразитного фонового излучения, возникающего в оптическом волокне. Мощность лазерного излучения регулируется нейтральным фильтром (ND) в диапазоне $1 \div 10^{-3}$, т.е. если до фильтра мощность лазерного луча равна 1 мВт, то минимальная мощность после фильтра может составлять не менее 1 мкВт. Необходимо учитывать, что мощность сфокусированного на образце излучения может заметно отличаться от значения мощности после фильтра. Как было отмечено во введении, поляризация лазерного излучения сильнее всего подвержена изменениям при управлении светом линзами, зеркалами и т.д. Поэтому излучение проходит через поляризатор (P) (призма Глана), на выходе из которого лазерный свет линейно поляризован. Одним из способов уменьшения латерального размера лазерной перетяжки является увеличение диаметра коллимированного пучка (см. соотношение (19)). Эта операция выполняется с помощью расширителя пучка (BE) (англ. – «beam expander»). Максимальный размер светового пучка ограничен диаметром входного зрачка объектива и равен примерно 5 мм. $\lambda/2$ пластинка поворачивает поляризацию входного излучения на любой угол. Свет направляется в сканирующий зондовый микроскоп путем отражения от краевого фильтра (EF) (англ. – «edge filter»), установленного под определенным углом (см. рис. 23). Последний отражает свет с длинами волн $\lambda \leq \lambda_0$ и пропускает длины волн $\lambda > \lambda_0$. В оптическом микроскопе (как было отмечено выше, существуют три конфигурации) свет фокусируется на оптической антенне и образце. Рассеянный свет собирается тем же самым объективом и распространяется по тому же оптическому пути обратно в спектрометр. Краевой фильтр пропускает только смещенные в красную область частоты, т.е. $\omega_R = \omega_0 - \omega_{\text{vib}}$ ($\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ – падающее излучение, ω_{vib} – частота колебания молекулы). Следует обратить вни-

мание, что за краевым фильтром устанавливается аналогичный фильтр для дополнительного подавления (на пять порядков) интенсивной лазерной линии ω_0 . Этот фильтр устанавливается под углом 90° к лазерному лучу. Для проведения поляризационных исследований рассеянный свет анализируется с помощью анализатора (А) (призма Глана). Предварительная монохроматизация рассеянного света выполняется с помощью набора светофильтров (LF), закрепленных на вращающейся турели. Это действие необходимо для отсечения, например,

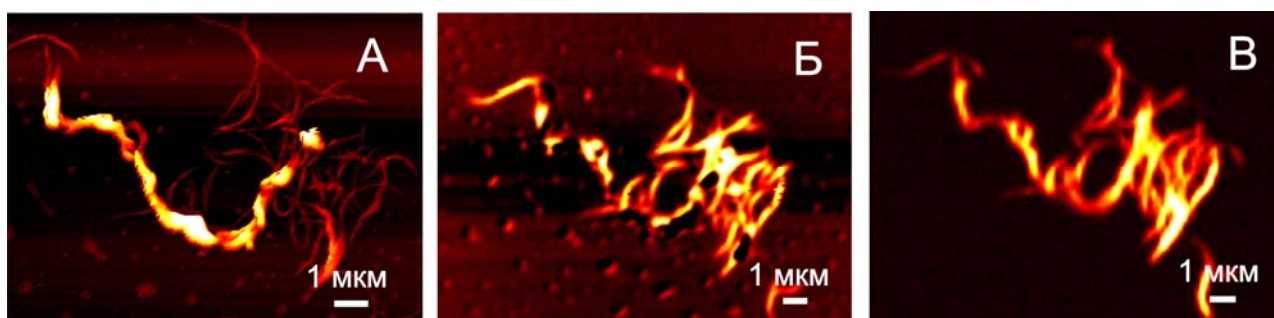


Рис. 24. А – АСМ изображение связки одностенных углеродных трубок, Б – их конфокальное оптическое изображение, В – Раман-изображение на частоте 1590 см^{-1} .

паразитного широкополосного излучения. На следующем этапе свет фокусируется с помощью моторизованного объектива (O_1) на входную «щель» монохроматора, которая представляет собой квадратную диафрагму (англ. – «pinhole»). Благодаря такой скрещенной щели реализуется конфокальная схема спектрометра.^{2,3} Монохроматор, выполненный по схеме Черни-Тернера, осуществляет спектральное разложение рассеянного света с помощью четырех решеток с разным числом штрихов на миллиметр (150 шт./мм, 600 шт./мм, 1800 шт./мм, Эшелле), которые обеспечивают разное *спектральное разрешение*. С помощью поворотного зеркала (M2) сфокусированный пучок света попадает либо на EMCCD (англ. – «electron multiplying charge-coupled device») камеру (Newton, Andor), охлаждаемую до -100°C , либо на лавинный фотодиод (APD, PerkinElmer). Детектирование с помощью EMCCD матрицы позволяет записать

спектр сразу целиком, тогда как лавинный фотодиод записывает спектр по точкам путем поворота дифракционной решетки. Последний удобно использовать для проведения быстрых измерений химических карт исследуемых молекул на одной длине волны (время экспозиции <10 мс). Также конфокальное оптическое изображение может быть записано с помощью фотоумножителя (PMT, Hamamatsu). Важно отметить, что рассмотренные выше функциональные элементы, такие как: ВЕ, $\lambda/2$ -пластинка, ЕF и O_1 настраиваются для каждой длины волны с помощью шаговых двигателей, управляемых через программное обеспечение Nova (НТ-МДТ).

В качестве тестового образца для демонстрации основных функциональных возможностей ИНТЕГРА СПЕКТРА удобно использовать хорошо изученные одностенные углеродные нанотрубки, которые представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от 0.4 до 3 нм и длиной до нескольких микрометров, состоящие из свёрнутой в трубку графеновой плоскости. Этот одномерный углеродный объект позволяет продемонстрировать субволновое пространственное разрешение и гигантское усиление комбинационного рассеяния света (Раман-эффект).

На рис. 24А показано изображение связки углеродных нанотрубок на стекле, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. В качестве зонда был использован АСМ кантиливер NSG30/Pt (НТ-МДТ). Из рисунка можно наблюдать нанотрубки разных размеров – как в диаметре, так и в длину. Это связано с тем, что не все трубки были диспергированы или расщеплены (англ. – «exfoliation») на одиночные трубки. Следует отметить, что задача диспергирования углеродных нанотрубок представляет одну из важных технологических задач, от которой зависит качество исследуемого образца. Рис. 6В демонстрирует пример профессиональной пробоподготовки углеродных нанотрубок на стекле, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (англ. – «chemical vapor deposition»). Конфокальное оптическое изображение этой связки нанотрубок, полученное с помощью: 1) линейно-

поляризованного лазерного света с длиной волны 632.8 нм и мощностью на образце ~ 200 кВт/см², 2) иммерсионного объектива (x100, 1.3) и 3) диафрагмы диаметром 60 мкм; приведено на рис. 24Б. Это изображение демонстрирует предельные возможности конфокальной оптической микроскопии – пространственное разрешение достигает ~ 300 нм. Как следует из рисунка, одиночные трубки не могут быть визуализированы с помощью оптической системы. Кроме того, сравнение оптической карты с АСМ изображением позволяет сделать вывод о влиянии поляризации падающего излучения – не все «крупномасштабные» ($> \lambda$) структуры детектируются в отраженном лазерном свете. Одним из существенных недостатков АСМ микроскопии является невозможность диагностировать химический состав исследуемого материала. Ее интеграция с Раман микроскопией стимулировала активное развитие гибридных СЗМ/КОМ методов анализа поверхностей материалов. Конфокальное рамановское изображение связки углеродных нанотрубок на частоте G^+ -моды (1590 см⁻¹) приведено на рис. 24В. Рамановская карта коррелирует с оптическим изображением и АСМ изображением и подтверждает тот факт, что исследуемым объектом действительно является углеродная нанотрубка. Как и в случае с конфокальным оптическим изображением, рамановская карта зависит от поляризации падающего излучения. Аналогичные карты могут быть получены и для других колебательных мод нанотрубки (RBM , D , G^-).

Ключевым элементом TERS микроскопии является оптическая антенна, с помощью которой оптическое поле сжимается и усиливается. Несмотря на огромное разнообразие дизайнов оптических антенн, наибольшую популярность приобрели коммерческие АСМ кантиливеры, зонды которых покрываются плазмонным (металлическим) материалом (обычно серебро или золото) с помощью магнетронного напыления. Однако качество такого напыления не позволяет стандартизировать TERS-активные АСМ кантиливеры для проведения рутинных оптических и спектроскопических измерений. Другими словами, при одинаковых условиях напыления металлов на «одинаковые» АСМ канти-

ливеры, часть из них будет нерезонансной (плазмоны не возбуждаются), другая часть будет плазмонной, но коэффициенты усиления оптического поля будут находиться в широком интервале значений. Тем не менее такие кантиливеры успешно используются в TERS экспериментах с использованием сканирующей туннельной микроскопии,³⁷ в которой качество напыления играет второстепенную роль. Важно отметить, что контактные методики используются чаще из-за высокой воспроизводимости плазмонного эффекта. Для усиления последнего исследуемый образец помещают на металлическую тонкую пленку, в которой могут возбуждаться делокализованные поверхностные плазмоны, интерферирующие с локализованными плазмонами в активном элементе антенны.

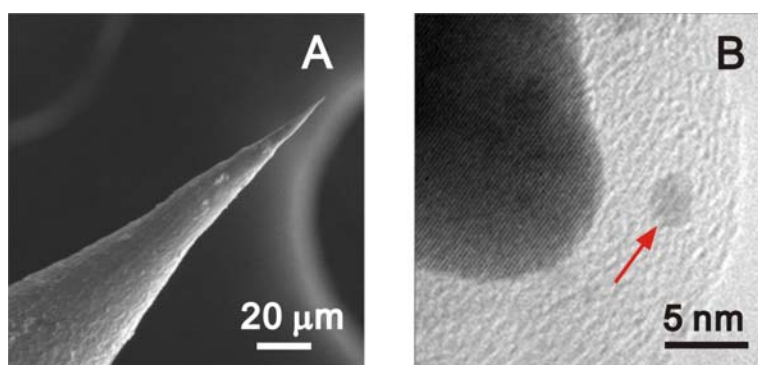


Рис. 25. А – Электронное изображение конусной оптической антенны и его кончика (В).

Наилучшие результаты воспроизводимости TERS-эффекта обеспечивают оптические антенны, изготовленные целиком из плазмонного материала с помощью электрохимического травления,⁴⁰⁻⁵¹ электронно-лучевой литографии^{52,53} или сфокусированного ионного пучка.⁵⁴ Первый метод дает воспроизводимые результаты только для конусных оптических антенн, тогда как другие методы могут быть использованы для дизайна более сложных топологий активных элементов. Конусные антенны приклеиваются к кварцевому резонатору (см.

рис.17А) и, следовательно, только полуконтактная методика может быть использована в режиме нормальных или латеральных сил.¹⁸

На рис. 25 показано электронное изображение конусной золотой антенны, изготовленной с помощью электрохимического травления в растворе концентрированной соляной кислоты (37%), изопропанола и дистиллированной воды в объемной пропорции (5:3:2). Структура активного элемента оптической антенны изображена на рис. 25Б. Согласно общепринятой точки зрения аморфная оболочка вокруг кончика антенны образуется в камере электронного микроскопа из-за углеродного загрязнения. Однако иногда в этой оболочке можно наблюдать наночастицы золота (отмечены красной стрелкой на рис. 25Б) размером от 1 до 4 нм. Таким образом, этот результат противоречит эффекту углеродной пассивации в камере микроскопа. Влияние этой оболочки на TERS-эффект до сих пор не изучено. Следует отметить, что лучшим материалом, с

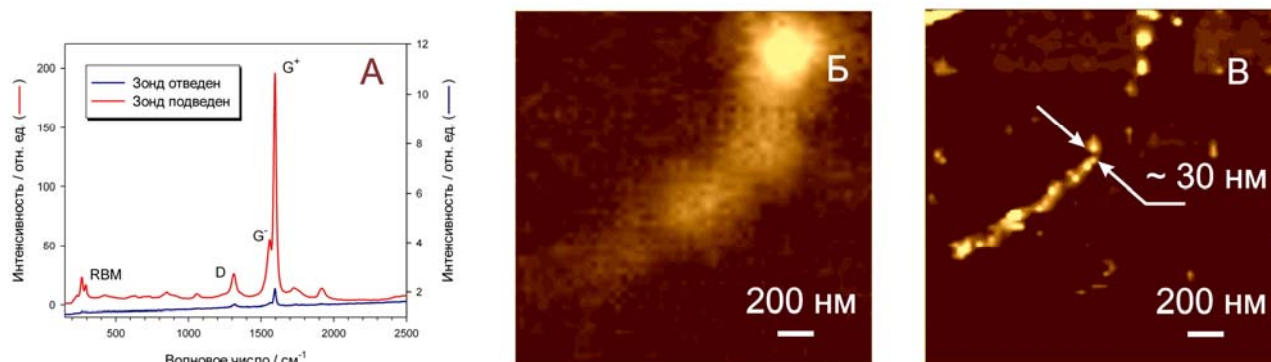


Рис. 26. А – TERS-спектры с и без антенны одностенных углеродных трубок, Б – их конфокальное Раман изображение, В – TERS-изображение на частоте 1590 см^{-1} .

точки зрения его механической прочности и возбуждения плазмонного резонанса, является серебро. К сожалению, этот металл химически неустойчив на воздухе, он окисляется с образованием сульфида серебра. В этом контексте золото имеет преимущество, поскольку является химически инертным материалом. Однако золото заметно уступает серебру по механической прочности.

При этом возбуждение плазмонного резонанса дополнительно усугубляет ситуацию – золотые наноструктуры сильнее разогреваются из-за более высокой мнимой части диэлектрической проницаемости в видимом диапазоне по сравнению с серебряными антеннами. По этой причине часто используется полуконтактная методика в режиме латеральных сил, т.е. активный элемент антенны не касается поверхности и совершает колебание вдоль поверхности образца. Такая конфигурация ухудшает латеральное разрешение, но обеспечивает безопасный режим подвода антенны к образцу и сканирование. В эксперименте требуется тонкая настройка амплитуды колебаний антенны и чувствительности обратной связи пьезосканера.

Важным этапом подготовки TERS эксперимента является позиционирование антенны относительно сфокусированного лазерного пучка. Очевидно, эта процедура сильно зависит от поляризации падающего излучения (см. рис. 16,19,20) и поляризуемости активного элемента антенны (см. уравнение (13)). Для того чтобы «связать» антенну с фокальным полем, необходимо получить конфокальное оптическое изображение при сканировании антенной по образцу (инвертированная конфигурация) (см. рис. 17В). Для боковой засветки и схемы на отражение сканирование выполняется лазерным пучком (см. рис. 23). В тех случаях, когда исследуемый образец помещается на подложку, на которой нанесен гомогенный слой материала с хорошо известным Раман-спектром (например, чешуйки графена, сульфида молибдена или нитрида бора), эффективнее определять положение антенны с помощью Раман микроскопии.⁴⁷ Следует помнить, что со временем положение антенны относительно лазерного пучка может измениться из-за теплового дрейфа пьезосканеров, на которых фиксируется антенна и образец. Поэтому время регистрации спектра в точке является ключевым параметром при сканировании Раман-карты.

Сжатое оптическое поле под активным элементом антенны может достигать или превышать значения внутриатомных полей $\sim 10^7 \div 10^9$ В/см, поэтому важным параметром является мощность лазерного излучения, при которой об-

разец не разрушается. В экспериментах с одиночными нанотрубками обычно используют значения мощности в диапазоне: 100-200 мкВт.

На рис. 26А показаны Раман спектры одностенных углеродных нанотрубок (HPCO, Carbon Nanotechnology) с и без оптической антенны, полученные с помощью экспериментальной установки ИНТЕГРА СПЕКТРА. Углеродные нанотрубки были диспергированы ультразвуком и центрифугированы на покровном стекле (170 мкм). Усиление интенсивности, оцениваемое с помощью соотношения (10), для колебательных мод: RBM (210 см^{-1}), D (1340 см^{-1}) и G^+ (1590 см^{-1}) равно ~ 150 , 100 и 180 , соответственно. В отличие от спектра на рис. 6А, наблюдаются три RBM пика. Это значит, что в исследуемом образце присутствуют трубки разных диаметров. Их диаметр определяется следующим эмпирическим соотношением⁵⁵:

$$d_{\text{tube}} = \frac{a}{\omega_R}, \quad (24)$$

где $a = 248 \text{ см}^{-1} \cdot \text{нм}$. Важно отметить, что это выражение справедливо только для RBM моды. Учитывая тот факт, что G^- является характеристической модой для нанотрубки, поскольку она связана с колебаниями атомов углерода в направлении перпендикулярном оси нанотрубки, определить диаметр трубки можно с помощью альтернативного соотношения⁵⁵:

$$d_{\text{tube}} = \frac{C}{\omega_R^{G^+} - \omega_R^{G^-}}, \quad (25)$$

где $C = 47.7 \text{ см}^{-1} \cdot \text{нм}$ и $C = 79.5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{нм}$ для полупроводниковой и металлической трубки, соответственно. Если трубку «расправить» в плоскость (графен), то мода G^- исчезает. В отличие от RBM линий, с помощью последнего соотношения можно определить только средний диаметр нанотрубок.

На рис. 26Б показано конфокальное Раман изображение связки нанотрубок. Как и ожидалось, пространственное разрешение составляет $\sim 300 \text{ нм}$. TERS

карта тех же самых нанотрубок демонстрирует субволновое пространственное разрешение ~ 30 нм (см. рис. 26В), т.е. $\sim \lambda/20$.

В заключение отметим, что плазмонная микроскопия высокого разрешения не является на сегодняшний день рутинным аналитическим инструментом для визуализации и диагностики одиночных молекул или их групп при нормальных условиях. Основное препятствие к популяризации этого метода лежит в трудоемкости создания оптических антенн с воспроизводимым плазмонным эффектом. Перспективным направлением является использование плазмонных метаповерхностей, позволяющих управлять фокусировкой ближнего поля и его поляризацией. Метаповерхности смогут значительно упростить проведение TERS измерений и улучшить пространственное разрешение до ~ 1 нм при нормальных условиях. Революционной является идея использования метаповерхности в качестве детектора рассеянного поля. Это позволит кардинально изменить основные принципы оптической микроскопии в ближайшем будущем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое оптическая антенна и какую роль она играет в плазмонной микроскопии высокого разрешения?
2. Объясните механизм гигантского комбинационного рассеяния света.
3. Выведите формулу (6) и оцените расстояние, на котором затухает электрическое поле от границы раздела двух сред – стекло/воздух, если свет с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм испытывает полное внутреннее отражение при угле падения 42° .
4. В чем заключается физический механизм преодоления дифракционного предела Аббе?
5. Что такое разрешенный и запрещенный свет?
6. Назовите основные отличия ближнего оптического поля от дальнего поля и оцените импульс фотона ближнего поля, если он локализован на расстоянии 10 нм?
7. Может ли продольная компонента электрического поля превышать по модулю поперечную составляющую? Какую роль играет числовая апертура объектива, фокусирующего свет на образец?
8. Можно ли возбудить поверхностный плазмон на металлической поверхности при ее освещении светом? В чем заключается фазовый синхронизм.
9. Что такое поверхностный плазмон и каковы механизмы его генерации?
10. Вывести дисперсионное выражение для поверхностного плазмона и оценить его параметры: длину волны, локализацию и затухание.
11. Опишите структуру сфокусированного линейно-поляризованного света.

12. Объясните механизм преобразования локализованной моды в бегущую волну с помощью оптической антенны.
13. Чем определяется пространственное разрешение в нанооптике?
14. Выведите фактор усиления оптического сигнала в спектроскопии комбинационного рассеяния?
15. Опишите механизм преобразования линейно-поляризованного света в радиально- и азимутально-поляризованный лазерный свет.
16. Выведите формулу для частоты плазмона (8).
17. Почему в качестве материала для создания оптических антенн используют золото, серебро или медь?
18. Опишите оптические схемы Кречмана и Отто.
19. Что такое слабая и сильная фокусировка оптического поля?
20. Может ли существовать продольная компонента электрического поля в электромагнитной волне?
21. Опишите принципиальную схему экспериментальной установки ИНТЕГРА СПЕКТРА?
22. Можно ли получить субзондовое пространственное разрешение? Приведите примеры.
23. Определите диаметры нанотрубок по TERS спектру на рис. 26А.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Салех Б., Тейх М., *Оптика и фотоника. принципы и применения.* – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2012, 760 с.
- [2] Мухитов А.Р., Архипова С.С., Никольский Е.Е., *Современная световая микроскопия в биологических и медицинских исследованиях*, -М.: Наука, 2011, 140 с.
- [3] Novotny L., Hecht B., *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2012, Second Edition, p. 545.
- [4] Novotny L., *Physics today*, 2011, pp. 47–52.
- [5] Novotny L., van Hulst N., *Nature Photonics*, 2011, vol. 5, no. 2, pp. 83–90.
- [6] Pohl D. W., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2004, vol. 362, pp. 701-717.
- [7] Anderson N., Bouhelier A., Novotny L., *J. Opt. A Pure Appl. Opt.*, 2006, vol. 8, no. 4, pp. S227–S233.
- [8] Juan M. L., Righini M., Quidant R., *Nature Photonics*, 2011, vol. 5, no. 6, pp. 349–356.
- [9] McPhedran K.S., Shadrivov I.V., Kuhlmei B.T. and Kivshar Y.S., *NPG Asia Materials*, 2011, vol. 3, pp. 100-108.
- [10] Краснок А.Е., Максимов И.С., Денисюк А.И., Белов П.А., Мирошниченко А.Е., Симовский К.Р., Кившарь Ю.С., *УФН*, 2013, т. 183, №6, -с.561
- [11] Maier S.A., *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, 2010, p. 223.
- [12] Prasad P.N., *Nanophotonics*, John Wiley & Sons, Inc., 2004, p. 414.
- [13] Kawata S. (Ed.), *Near-field optics and surface plasmon polaritons*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001, p. 210.
- [14] Courjon D., *Near-field microscopy and near-field optics*, Imperial College Press, 2003, p. 316.
- [15] Bharadwaj P., Deutsch B., Novotny L., *Adv. Opt. Photonics*, 2009, vol. 1, No. 3, p. 438.

- [16] Greffet J.-J., Laroche M., Marquier F., Phys. Rev. Lett., 2010, vol. 105, no. 11, p. 117701.
- [17] Anger P., Bharadwaj P., Novotny L., Phys. Rev. Lett., 2006, vol. 96, no. 11, p. 113002.
- [18] Kharintsev S.S., Hoffmann G.G., Dorozhkin P.S., deWith G., Loos J., Nanotechnology, 2007, vol. 18, 315502.
- [19] De Angelis F., Das G., Candeloro P., Patrini M., Galli M., Bek A., Lazzarino M., Maksymov I., Liberale C., Andreani L.C., Di Fabrizio E. Nature nanotechnology 2010, vol. 22, 67-72.
- [20] Yano T., Verma P., Saito Y., Ichimura, T., Kawata S., Nature Photonics, 2009, vol. 3, pp. 473-477.
- [21] Zhang R., Zhang Y., Dong Z. C., Jiang S., Zhang C., Chen L. G., Zhang L., Liao Y., Aizpurua J., Luo Y., Yang J. L., Hou J. G., Nature Nanotechnol., 2013, vol. 498, no. 7452, pp. 82–6.
- [22] Климов В.В., Наноплазмоника, М.:Физматлит, 2 изд., 2010, с. 480.
- [23] Ropers C., Neacsu C.C., Elsaesser T., Albrecht M., Raschke M.B., Lienau C., Nano Lett., 2007, vol. 7, no. 9, pp. 2784–8.
- [24] Shalaev V., Douketis C., Haslett T., Stuckless T., and Moskovits M., Phys. Rev. B, 1996, vol. 53, no. 16, pp. 11193–11206.
- [25] Beversluis M., Bouhelier A., Novotny L., Phys. Rev. B, 2003, vol. 68, no. 11, p. 115433.
- [26] Ашкрофт Н, Мермин Н. , Физика твердого тела, М:Мир, 1979, с. 824.
- [27] Cancado L.G., Jorio A., Ismach A., Joselevich E., Hartschuh A., Novotny L., Phys. Rev. Lett. 2009, vol. 103, pp. 186101-4.
- [28] Maximiliano R.V., Beams R., Novotny L., Jorio A., Cancado L.G. Phys. Rev. B, 2012, vol. 85, pp. 235334-2-8.
- [29] Bouhelier A., Beversluis M.R., Novotny L., Appl. Phys. Lett., 2003, vol. 82, no. 25, pp. 4596-4598.

- [30] Novotny L., Beversluis M., Youngworth K., Brown T., Phys. Rev. Lett., 2001, vol. 86, pp. 5251–5254.
- [31] Gilbert Y., Bachelot R., Royer P., Bouhelier A., Wiederrecht G.P., Novotny L., Opt. Lett. 2006, vol. 31, pp. 613–618.
- [32] Ishitobi H., Nakamura I., Kobayashi T., Hayazawa N., Sekkat Z., Kawata S., Inouye Y., ACS Photonics, 2014, vol. 1, pp. 190-197.
- [33] Yu N., Genevet P., Kats M.A., Aieta F., Tetienne J.-P., Capasso F. Gaburro Z., Science, 2011, vol. 334, p. 333.
- [34] Jiao J., Zhao Q., Li X., Liang G.F., Huang X.P., Luo X.G., Optics Express, 2014, vol. 22, no. 21, 26277.
- [35] Yachao Liu, Xiaohui Ling, Xunong Yi, Xinxing Zhou, Hailu Luo, and Shuangchun Wen, Appl. Phys. Lett., 2014, vol. 104, p. 191110.
- [36] Kharintsev S.S., Fishman A.I., Kazarian S.G., Gabitov I.R., Salakhov M.Kh., ACS Photonics, 2014, vol. 1 (10), pp. 1025–1032.
- [37] Миронов В.Л., Основы сканирующей зондовой микроскопии, Нижний Новгород, Институт физики микроструктур РАН, 2004, с. 110.
- [38] Hartschuh A., Beversluis M. R., Bouhelier A., Novotny L., Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci., 2004, vol. 362, no. 1817, pp. 807–19.
- [39] Keller O., Quantum Theory of Near-Field Electrodynamics, Springer, 2011, p. 667
- [40] Ren B., Picardi G., Pettinger B., Rev. Sci. Instrum., 2004, vol. 75, no. 4, p. 837.
- [41] Bonaccorso F., Calogero G., Di Marco G., Maragò O. M., Gucciardi P.G., Giorgianni U., Channon K., Sabatino G., Rev. Sci. Instrum., 2007, vol. 78, no. 10, p. 103702.
- [42] Qian G., Saha S., Lewis K. M., Rev. Sci. Instrum., 2010, vol. 81, no. 1, p. 016110.
- [43] Hodgson P.A., Wang Y., Mohammad A.A., Kruse P., Rev. Sci. Instrum., 2013, vol. 84, no. 2, p. 026109.
- [44] Gingery D., Bühlmann P., Rev. Sci. Instrum., 2007, vol. 78, no. 11, p. 113703.

- [45] Lopes M., Toury T., de La Chapelle M. L., Bonaccorso F., Gucciardi P. G., Rev. Sci. Instrum., 2013, vol. 84, no. 7, p. 073702.
- [46] Xu G., Liu Z., Xu K., Zhang Y., Zhong H., Fan Y., Huang Z., Rev. Sci. Instrum., 2012, vol. 83, no. 10, p. 103708.
- [47] Kharintsev S.S., Rogov A.M., Kazarian S.G., Rev. Sci. Instrum., 2013, vol. 84, no. 9, p. 093106.
- [48] Eligal L., Culfaz F., McCaughan V., Cade N.I., Richards D., Rev. Sci. Instrum., 2009, vol. 80, no. 3, p. 033701.
- [49] Kharintsev S.S., Hoffmann G.G., Fishman A.I., Salakhov, M.Kh., J. Phys. D: Appl. Phys., 2013, vol. 46, p. 145501.
- [50] Dickmann K., Demming F., Jersch J., Rev. Sci. Instrum., 1996, vol. 67, No. 3, pp. 845–846.
- [51] Kharintsev S.S., Noskov A.I., Hoffmann G.G., Loos J., Nanotechnology, 22 025202, 2011.
- [52] Weber-Bargioni A., Schwartzberg A., Schmidt M., Harteneck B., Ogletree D. F., Schuck P. J., Cabrini S., Nanotechnology, 2010, vol. 21, no. 6, p. 065306.
- [53] Mangold M.A., Weiss C., Dirks B., Holleitner A.W., Appl. Phys. Lett., 2011, vol. 98, no. 24, p. 243108.
- [54] Blom T., Welch K., Strømme M., Coronel E., Leifer K., Nanotechnology, 2007, vol. 18, no. 28, p. 285301.
- [55] Bushan B. (Ed.), Handbook of Nanotechnology, Springer, 2003, p. 1189.

Учебное издание

Харинцев Сергей Сергеевич

Плазмонная микроскопия высокого разрешения

Подписано в печать 20.04.2015.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Формат 60х84 1/16. Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. .

Тираж экз. Заказ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательства Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нухина, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28